Année 1963 N° d'ordre : 92

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

André BADARD
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

Obtention d'oxydes mixtes et de solutions solides à base de cobalt de fer et de métaux tétravalents

---

Soutenue le 21 Décembre 1963 devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS..... Président

J. COLONGE .... } Membres du Jury
J.-C. MERLIN .... }

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1963

Année 1963

N° d'ordre : 92

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

André BADARD

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

Obtention d'oxydes mixtes et de solutions solides à base de cobalt de fer et de métaux tétravalents

---

Soutenue le 21 Décembre 1963 devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS..... Président

J. COLONGE .... } Membres du Jury
J.-C. MERLIN .... }

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE de LYON.

FACULTE des SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KÜHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique expérimentale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire

MM.	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique

Professeurs sans chaire.

MM.	GAUME	Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	GAUTHIER Jean	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale.

Maîtres de Conférences.

Mle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	MARTEL	Mécanique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCQ	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique

Maître de Conférences-Adjoint.

M.	PIERRON	Chimie

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX

Conseiller Administratif.

M. BURNET.

A MES PARENTS.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550014_0035

INTRODUCTION .

Un travail récent (1) effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON a révélé l'intérêt de certains complexes organiques en tant que produits de départ pour l'obtention commode d'oxydes simples, d'oxydes mixtes ou de solutions solides d'oxydes de métaux de transition. La pyrolyse de ces combinaisons peu stables conduit en effet, à des températures relativement basses, directement aux systèmes souhaités, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir de réactions entre phases solides.

Les propriétés physiques et chimiques des phases obtenues dans ces conditions sont également nouvelles : d'aspect amorphe ou mal cristallisé aux températures basses où elles se sont formées, elles peuvent être amenées dans l'état d'organisation cristalline et de grosseur de grain que l'on souhaite par des recuits dans des conditions appropriées (température, durée, atmosphère) ; ces traitements modifient évidemment leur réactivité chimique et leur surface spécifique de sorte que l'on peut ainsi maîtriser les propriétés des solides obtenus beaucoup mieux qu'en s'adressant aux voies classiques de préparation.

A titre d'illustration de cette nouvelles méthode, les oxalates complexes du type :

1) $A_3\left[M(C_2O_4)_3\right]$ où A = H , Li, Na et M = Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}

2) $A_2\left[RO(C_2O_4)_2\right]$ où A = H , Li, Na et R = V^{4+}

avaient été choisis comme matières premières pour préparer toute une série d'oxydes à base d'aluminium, de chrome et de vanadium.

Il était naturellement bien tentant d'examiner les possibilités d'extension d'une telle méthode à d'autres oxydes métalliques. Les oxalates complexes de fer (III) et de cobalt (III) furent en effet décrits depuis fort longtemps. Par ailleurs il est bien connu que les ions tétravalents comme le Ti^{4+}, Zr^{4+}, U^{4+}, Th^{4+} sont susceptibles de former un certain nombre d'oxalates simples et complexes bien définis.

C'est essentiellement à un début d'exploration de ces deux domaines que se rapporte la présente étude.

Dans un premier chapitre, nous rappellerons les techniques expérimentales fort simples déjà mises en œuvre (1) pour étudier la pyrolyse de composés organiques et nous insisterons plus particluièrement sur les déterminations analytiques qui s'imposaient.

Nous examinerons ensuite la préparation des oxydes à base de cobalt (Chapitre II), de fer (Chapitre III), puis de métaux tétravalents (Chapitre IV) en soumettant à la pyrolyse un oxalate dans la composition duquel peuvent entrer ces ions métalliques.

En dépit de sa brièveté, notre traval fera cependant ressortir dans ses conclusions qu'une généralisation raisonnable peut être envisagée pour la nouvelle méthode d'obtention d'oxydes mixtes et de solutions solides.

C'est l'auteur même de cette technique originale, Monsieur Jacques PÂRIS, qui a bien voulu nous suggérer les développements que nous lui en avons donnés. Nous le remercions très sincèrement de l'aide précieuse dont il nous a fait bénéficier en acceptant de diriger notre travail, de suivre attentivement nos expériences et d'en discuter journellement les résultats.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur René PÂRIS qui nous a accueilli dans son laboratoire de Chimie Minérale et qui a bien voulu présider notre Jury d'examen.

Que Messieurs les Professeurs COLONGE et MERLIN qui ont accepté d'examiner notre Mémoire trouvent également ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous ne saurions enfin omettre de remercier Madame PHILIPPE pour le concours précieux qu'elle nous a apporté spécialement dans nos déterminations analytiques.

o

o o

CHAPITRE I .

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES.

1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

1.1. - Thermogravimétrie.

La pyrolyse à l'air des sels organiques a été suivie par analyse thermogravimétrique. Les courbes de variation de poids ont été enregistrées sur la thermobalance ADAMEL. -Chevenard (enregistrement photographique) avec un programme de montée de température de 150°/h.

Les pertes de poids importantes (70-90 %) subies par nos complexes organiques lors de leur pyrolyse, conduisaient à des quantités de résidu souventinsuffisantes pour effectuer une analyse chimique précise. Nous avons donc effectué un certain nombre de décompositions dans des fours sur des prises plus importantes de produit.

1.2. - Décomposition au four.

Les thermolyses, ne nécessitant pas une atmosphère contrôlée, ont été effectuées dans un four à moufle dont la température était repérée au moyen d'un thermocouple. La durée du chauffage était de douze heures.

Nous avons utilisé pour les décompositions en atmosphère réductrice (hydrogène) ou inerte (argon) le dispositif déjà décrit par J. PÂRIS (1). Nous en donnons ci-dessous une description rapide :

Un tube laboratoire en réfractaire PYTHAGORAS, dans lequel on disposait une nacelle en porcelaine contenant l'échantillon à décomposer, était placé dans un four CULMAN. Par l'intermédiaire d'un robinet à quatre voies, on peut balayer ce tube soit par un courant d'hydrogène, soit par un courant d'argon. Ces gaz sont soigneusement séchés et débarrassés de toute trace d'oxygène avec de l'amiante palladiée pour l'hydrogène et du cuivre pour l'argon.

1.3. - Analyse radiocristallographique.

L'analyse radiocristallographique nous a permis d'identifier les phases obtenues et d'apprécier leur degré d'organisation cristalline.

Les diagrammes de poudres DEBYE et SCHERRER ont été effectués à l'aide du montage SEEMANN-BOHLIN en utilisant les rayonnements CrKα = 2.2909 Å ou CuKα = 1,5418 Å.

Afin de montrer dans quel état de très grande finesse cristalline nous obtenions un certain nombre d'oxydes, nous avons enregistré leur spectre à raies larges au moyen d'un spectrophotomètre SIEMENS.

2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES.

2.1. - Chrome.

Nous avons utilisé la méthode volumétrique de réduction du chrome(VI) en chrome (III) au moyen des sels ferreux (2 a). Une telle détermination est possible en présence des ions métalliques qui accompagnaient le chrome dans les composés étudiés : magnésium - cobalt - fer - aluminium.

Par ailleurs l'oxydation préalable en chromate permet d'éliminer l'anion oxalate qui est un constituant important de la plupart de nos sels organiques.

2.2. - Fer.

Ici encore nous avons utilisé la méthode volumétrique (2 b) consistant à oxyder le fer(II) en fer (III) par du bichromate ; si la solution initiale contient du fer(III), il est réduit par du chlorure stanneux en excès.

Ce dosage est possible en présence de magnésium et d'aluminium. Le chrome, par contre, doit être séparé : après oxydation par le persulfate en milieu sulfurique du chrome(III) en chrome(VI) et du fer(II) en fer(III) ; on précipite l'hydroxyde ferrique en milieu ammoniacal.

2.3. - Magnésium.

Le magnésium est déterminé par complexométrie au moyen de l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A.). Nous avons suivi la méthode de FLASCHKA (3).

Le fer doit être séparé avant le dosage par précipitation de l'hydroxyde ferrique en milieu ammoniacal.

2.4. - Aluminium.

L'aluminium, en présence de fer et de chrome, est déterminé par gravimétrie de son sesquioxyde Al_2O_3. En effet, la pyrolyse des complexes organiques de ces métaux conduisant aux sesquioxydes ; le chrome et le fer étant déterminés par ailleurs, l'aluminium est dosé de manière précise par différence.

Le cobalt doit être éliminé avant l'analyse complexométrique de l'aluminium par EDTA (4). Le complexe oxalique de cobalt et d'aluminium est d'abord détruit par attaque au mélange sulfonitrique pour éliminer l'ion oxalate ; la solution de cobalt et d'aluminium est traitée par de l'hydrogène sulfuré en milieu

tamponné (pH = 4-5). Seul le sulfure de cobalt CoS précipite quantitativement dans ces conditions ; l'aluminium est dosé par complexométrie dans le filtrat. La précision d'une telle méthode permettant de travailler en solution N/100 est de 1 %.

2.5. - Cobalt.

La détermination gravimétrique du cobalt par électrolyse, constitue une méthode précise bien connue (2 c). Le cobalt à doser, se trouvant généralement combiné sous forme d'oxalates complexes, était transformé d'abord en sulfate par évaporation à sec en présence d'acide sulfurique.

Le dépôt électrolytique de cobalt est quantitatif en présence d'aluminium, à condition d'opérer en milieu tartrique afin de complexer les ions Al^{3+}. Avant l'électrolyse du cobalt il est, par contre, nécessaire d'éliminer le chrome sous forme de chlorure de chromyle (2d). Le complexe organique de chrome et de cobalt est détruit par calcination ; puis le résidu, traité par les acides chlorhydrique et perchlorique est ainsi débarrassé du chrome ; le cobalt est ensuite transformé en sulfate. Le dosage est précis (1 %).

o o

o

CHAPITRE II.

OXYDES A BASE DE COBALT.

Le cobalt présente une série importante d'oxydes mixtes. Il était donc intéressant d'essayer, par pyrolyse d'un complexe organique, de préparer ces combinaisons, que l'on avait toujours obtenues jusqu'à présent par des réactions à l'état solide et par conséquent à température élevée.

Le monoxyde de cobalt CoO, correspondant à une structure cubique type NaCl (a = 4,252 Å), peut se combiner à différents sesquioxydes M_2O_3 de métaux trivalents tels que Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} ... pour donner des oxydes mixtes du type spinelle : CoM_2O_4.

L'oxyde mixte de cobalt Co_3O_4 est constitué par des ions Co^{2+} et Co^{3+} disposés dans une structure également du type spinelle (a = 8,070 Å). ROBIN (5) a étudié l'influence sur la température de dissociation de cet oxyde qui, à 900°, donne lieu à la réaction $Co_3O_4 \rightleftharpoons 3\ CoO + 1/2\ O_2$ des substitutions d'ions Co^{2+} par d'autres ions divalents ou des ions Co^{3+} par d'autres ions trivalents. L'oxyde Co_3O_4 peut ainsi exister à des températures supérieures à 900°C lorsqu'il est incorporé par dissolution, dans la structure spinelle d'un oxyde mixte. La "stabilisation" à haute température de cet oxyde de cobalt fait donc apparaître l'importance des solutions solides : Co_3O_4 - CoM_2O_4.

Dans le présent chapitre, nous examinerons comment on peut préparer par pyrolyse de complexes organiques convenablement choisis les oxydes mixtes $CoCr_2O_4$ et $CoAl_2O_4$ ainsi que les solutions solides de Co_3O_4 dans de tels oxydes.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

1.1. - Caractéristiques des oxydes mixtes étudiés.

La structure des oxydes mixtes : $CoCr_2O_4$, $CoAl_2O_4$ et Co_3O_4 est cubique du type spinelle ; leurs paramètres cristallins, voisins de 8 Å, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Oxyde mixte	$CoCr_2O_4$	$CoAl_2O_4$	Co_3O_4
Paramètre Å	8,32	8,10	8,09

Jusqu'à maintenant, la solubilité de l'oxyde Co_3O_4 dans les oxydes mixtes à structure spinelle : CoM_2O_4 n'a fait l'objet que de travaux peu nombreux.

Selon MAKKOMEN (6) il existe une miscibilité totale à l'état solide entre le chromite de cobalt $CoCr_2O_4$ et l'oxyde Co_3O_4 ; la stabilité thermique des solutions solides ainsi obtenues ne semble pas avoir retenu l'attention de cet auteur.

Fourtant à propos de solutions solides $CoFe_2O_4$ - Co_3O_4 , portées à des températures comprises entre 900°C et 1000°C , ROBIN (5) a pu montrer que la quantité de Co_3O_4 transformée en CoO était fonction de la température et de la teneur en cobalt de la solution solide.

Enfin, à notre connaissance, la réaction entre les oxydes Co_3O_4 et $CoAl_2O_4$ ne semble pas avoir été examinée jusqu'à maintenant.

1.2. - Obtention des oxydes mixtes.

L'oxyde Co_3O_4 est obtenu en général par oxydation du monoxyde CoO à des températures inférieures à 700°C ou par pyrolyse à l'air des sels tels que le nitrate, l'oxalate ou le carbonate de cobalt qui sont totalement décomposés avant cette température.

La préparation des oxydes mixtes ($CoAl_2O_4$ - $CoCr_2O_4$ ....) se révèle infiniment plus laborieuse. En effet, une telle opération revient toujours à faire réagir deux solides entre eux ; on se trouve donc devant la nécessité de travailler sur des mélanges intimes de réactifs à des températures souvent supérieures à 1000°C pendant des périodes prolongées si on veut aboutir à une réaction complète.

Quelques exemples illustreront les inconvénients de cette méthode. Ainsi, lors du chauffage du mélange intime des oxydes, l'aluminate ou le chromite de cobalt commence à se former dès 500°C ; cependant, la réaction ne devient complète qu'entre 1000°C et 1500°C après plusieurs heures (7)(8)(9). La pyrolyse de sels métalliques tels que les nitrates ne modifie pas sensiblement les conditions opératoires (10). Enfin, pour préparer les solutions solides Co_3O_4 - $CoCr_2O_4$, MAKKOMEN (6) est contraint de maintenir le mélange réactionnel à 900°C pendant 240 h. afin d'éviter la transformation de l'oxyde Co_3O_4 en monoxyde CoO suivant la réaction précédemment écrite.

Malgré toutes ces difficultés, il ne semble pas qu'on ait cherché à préparer plus facilement ces combinaisons par thermolyse de complexe organique approprié. Seul, ROBIN (5), en 1953, avait montré tout le parti que l'on pouvait tirer de la calcination d'un oxalate mixte insoluble de Fer(II) et cobalt(II) pour obtenir des solutions solides : Co_3O_4 - $CoFe_2O_4$. Cependant, il est bien évident qu'un tel procédé, faisant intervenir des oxalates de métaux bivalents, ne peut être étendu à la fabrication de chromite ou d'aluminate de cobalt.

Nous inspirant, par contre, des travaux de J. FARIS (1) qui avait mis à profit la décomposition des complexes trioxaliques du type :

$$(NH_4)_3 \left[M^{III} (C_2O_4)_3 \right] , 3\,H_2O$$

pour obtenir, à basse température, des solutions solides de Al_2O_3 - Cr_2C_3 en particulier, nous avons étendu l'utilisation de ces complexes très stables et isomorphes à la préparation des composés de cobalt.

Comme nous l'exposons dans le paragraphe suivant, nous avons préparé outre le complexe simple $(NH_4)_3\left[Co^{III}(C_2O_4)_3\right]$, $3\,H_2O$ les complexes mixtes :

$$(NH_4)_3\left[Co_x\,Cr_y\,(C_2O_4)_3\right]\ ,\ 3\,H_2O \qquad \text{où } x + y = 1$$

et $$(NH_4)_3\left[Co_x\,Al_y\,(C_2O_4)_3\right]\ ,\ 3\,H_2O$$

afin d'obtenir, par pyrolyse de ces derniers, les oxydes mixtes $CoCr_2O_4$ et $CoAl_2O_4$ ainsi que les solutions solides Co_3O_4-$CoCr_2O_4$ et Co_3O_4-$CoAl_2O_4$.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE.

2.1. - Obtention et propriétés des complexes organiques.

2.1.1. - Sel complexe de cobalt.

Il ne semble pas que le composé : $(NH_4)_3\left[Co(C_2O_4)_3\right]$, $3\,H_2O$, décrit par SÖRENSEN (11) en 1896 ait fait l'objet de travaux plus récents. Nous avons donc entrepris l'étude de ce sel tant au point de vue de sa préparation et propriétés que de sa pyrolyse.

Pour obtenir ce complexe, nous avons mis au point un mode opératoire rappelant celui que J.C. BAILAR et E.M. JONES (12) avaient utilisé pour la préparation du sel de potassium : $K_3\left[Co\,(C_2O_4)_3\right]\,3\,H_2O$:

23,8 g de carbonate de cobalt sont dissous dans une solution chaude contenant 25,2 g d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$, $2\,H_2O$) et 56,9 g d'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2\,C_2O_4$, H_2O) dans 150 ml d'eau. A la solution refroidie à 40°C, on ajoute lentement 24 g de bioxyde de plomb PbO_2, puis 25 ml d'acide acétique glacial. Soumise à une bonne agitation pendant une heure, l'oxydation de la solution se traduit par la variation de sa couleur du rouge au vert. Le bioxyde de plomb en excès est éliminé par filtration ; le filtrat additionné d'un volume équivalent d'alcool est refroidi pendant 12 heures à 0°C. Les cristaux verts obtenus sont séparés par filtration puis séchés. Le rendement est de l'ordre de 70 %.

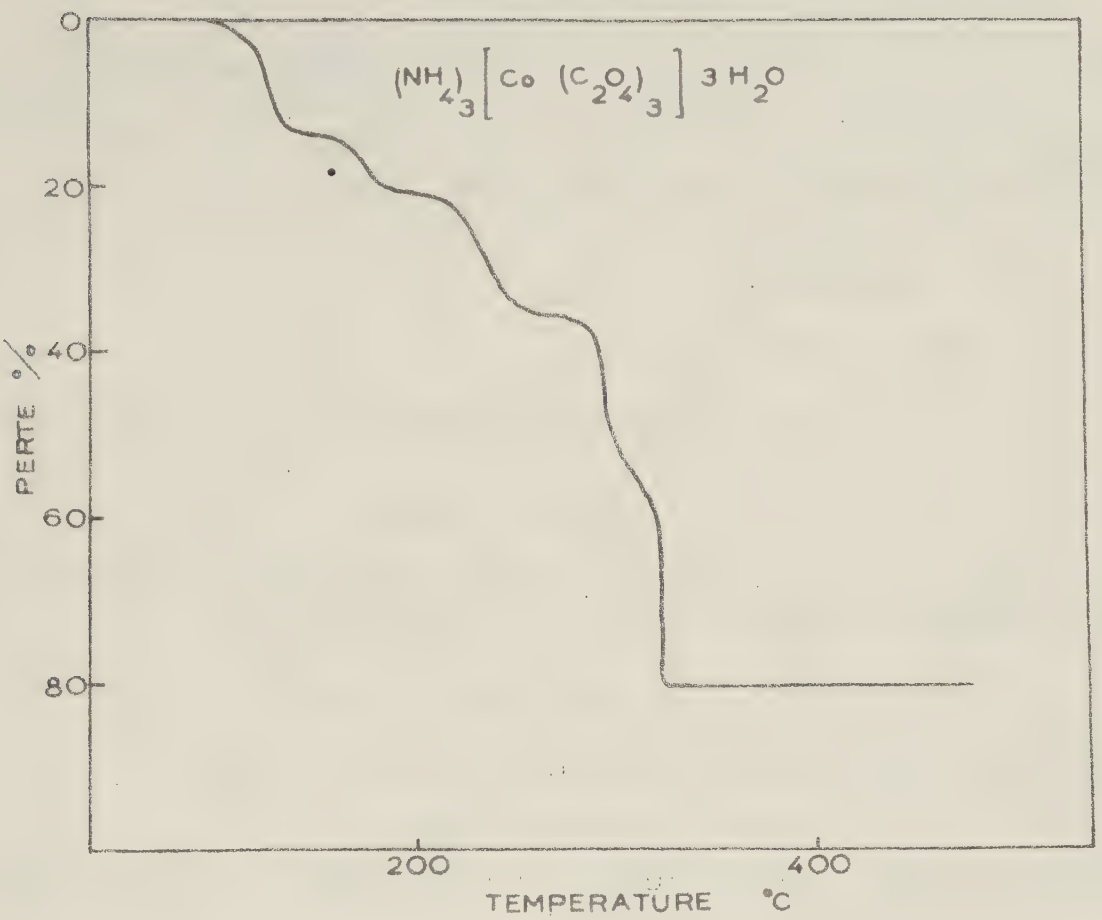

Figure 1.

Le cobalt (III) trioxalate d'ammonium : $(NH_4)_3\left[Co(C_2O_4)_3\right]\ 3\ H_2O$ ainsi obtenu se transforme à la longue en oxalate de cobalt divalent : $Co(C_2O_4)\ 2\ H_2O$ sous l'action de la chaleur, de l'humidité ambiante et de la lumière. Cependant un tel sel peut être conservé pendant plusieurs semaines au frigidaire dans des flacons bruns, bien bouchés. Par ailleurs, ce complexe trioxalique de cobalt (III) est très soluble dans l'eau ; les solutions s'hydrolysent lentement à la température ordinaire, plus rapidement à l'ébullition et de l'oxalate de cobalt (II) précipite.

Si la thermolyse du cobalt (III) trioxalate de potassium a été étudiée par WENDLANDT, GEORGE et KRISHNAMURTY (13), celle du sel d'ammonium ne semble pas avoir retenu l'attention de ces chercheurs. Nous avons donc enregistré la courbe thermogravimétrique de $(NH_4)_3\left[Co(C_2O_4)_3\right]3\ H_2O$ représentée sur la figure 1.

La décomposition du complexe commence dès 80°C et se termine à 300°C; le résidu obtenu alors est constitué par de l'oxyde de cobalt Co_3O_4. Nous n'avons pas cherché à expliquer les étapes plus ou moins marquées présentées par la courbe thermogravimétrique. Cependant il se forme très certainement, au cours de la thermolyse, un peu d'oxalate de cobalt divalent, comme nous avons pu le vérifier en chauffant le complexe pendant deux heures à 120°C.

2.1.2. - Sels mixtes.

Les complexes oxaliques :

$$(NH_4)_3\left[Cr\,(C_2O_4)_3\right]\,3\,H_2O$$

et $$(NH_4)_3\left[Al\,(C_2O_4)_3\right]\,2\,H_2O$$

étant isomorphes, le travail récent de J. PÂRIS (1) a montré comment on pouvait préparer facilement une série de complexes mixtes du type :

$$(NH_4)_3\left[Cr_x\,Al_y\,(C_2O_4)_3\right] \quad \text{avec } x + y = 1$$

Nous avons donc essayé, dans le cobalt (III) trioxalate d'ammonium :

$$(NH_4)_3\left[Co\,(C_2O_4)_3\right]3\,H_2O\,,$$

de substituer une partie du cobalt (III) par du chrome (III) et de l'aluminium (III) afin d'obtenir des sels organiques mixtes :

$$(NH_4)_3\left[Co_x\,Al_y\,(C_2O_4)_3\right]$$

et $$(NH_4)_3\left[Co_x\,Cr_y\,(C_2O_4)_3\right] \quad \text{avec } x + y = 1.$$

Lorsqu'on fait syncristalliser une solution de deux oxalates complexes l'un de cobalt (III) et l'autre de chrome (ou d'aluminium), en proportions convenables, on obtient des cristaux constitués très vraisemblablement par l'oxalate mixte.

Au cours de ces préparations, on a intérêt à travailler sur des solutions concentrées, puisque, comme nous l'avons déjà signalé, le composé du cobalt (III) est très sensible à l'hydrolyse. Il faut d'ailleurs s'attendre à une augmentation de la stabilité vis-à-vis de la chaleur et de la lumière du complexe :

$$(NH_4)_3\left[Co\,(C_2O_4)_3\right]\,3\,H_2O$$

par substitution des ions Co^{3+} par des ions Cr^{3+} ou Al^{3+}.

2. 2. - Obtention des oxydes mixtes et des solutions solides d'oxydes mixtes.

2. 2. 1. - Oxydes mixtes.

Le chromite de cobalt $CoCr_2O_4$ et l'aluminate de cobalt $CoAl_2O_4$ constituent les résidus de thermolyse à l'air des sels organiques mixtes suivants :

$$(NH_4)_3 \left[Co_{0,33}\, Cr_{0,67}\, (C_2O_4)_3 \right] \quad n\, H_2O$$

$$(NH_4)_3 \left[Co_{0,34}\, Al_{0,66}\, (C_2O_4)_3 \right] \quad n\, H_2O$$

Le rapport des éléments métalliques dans chacun d'eux a été vérifié par l'analyse chimique.

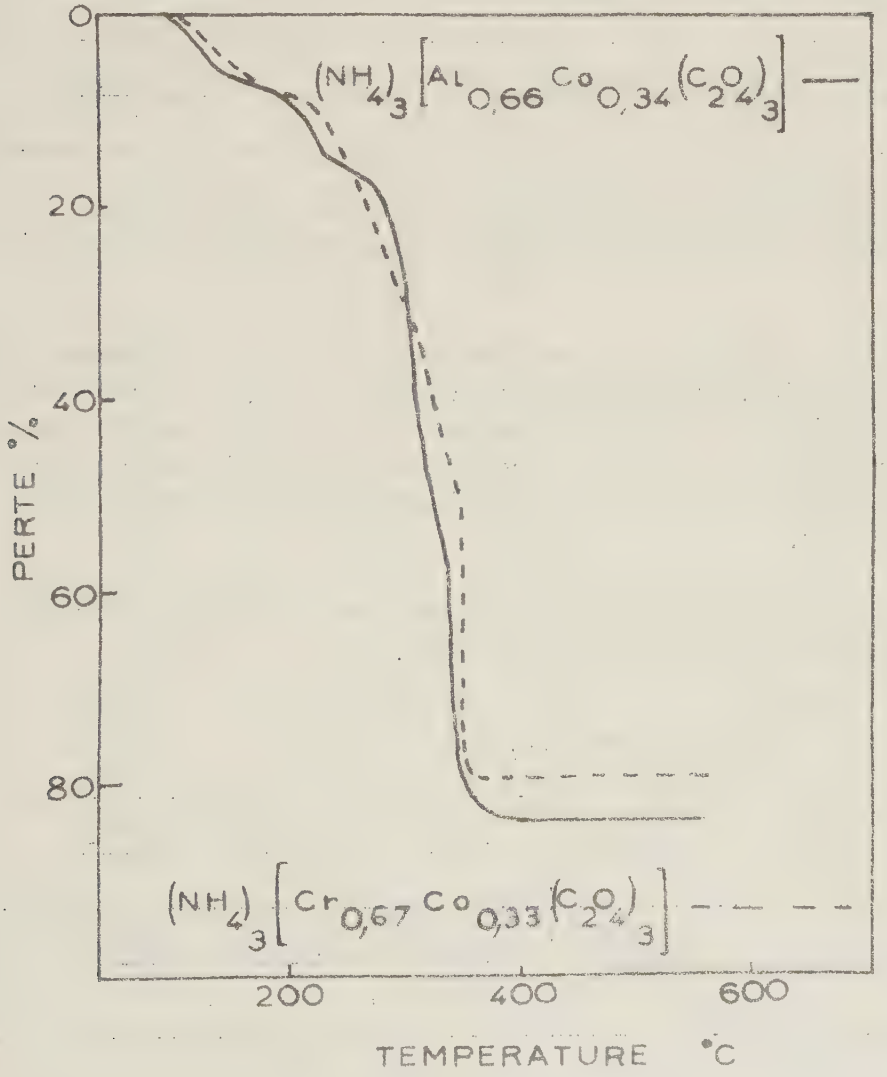

Figure 2.

Les courbes thermogravimétriques, effectuées sur ces complexes mixtes, représentées sur la figure 2, présentent une grande similitude d'allure.

Dans les deux cas la décomposition, débutant à 80° C, est terminée à 400° C.

L'analyse radiocristallographique du résidu permet de tirer les conclusions suivantes :

Le complexe oxalique de chrome (III) et cobalt (III) conduit, par thermolyse à 400°C, à du chromite de cobalt finement cristallisé, mélangé avec de petites quantités des oxydes Cr_2O_3 et Co_3O_4, qui réagissent ensuite complètement à 700°C. Un chauffage à une température plus élevée, provoque simplement le grossissement des cristallites de l'oxyde mixte formé entièrement dès 700° C. (Figure 3 et tableau I).

TABLEAU I.

$CoCr_2O_4$	Raies obs.	d Å	4,844	2,953	2,516	2,411	2,084	1,700
		I	m	F	F	f	m	f
	Raies littér.	d Å	4,815	2,949	2,515	2,408	2,085	1,702
		I	m	F	F	f	m	m

Quant au résidu de décomposition du complexe oxalique de cobalt (III) et aluminium (III) obtenu à 500°C, son spectre de diffraction correspond à celui d'un spinelle.

Mais ceci ne constitue pas une preuve suffisante de la formation exclusive de l'aluminate de cobalt. En effet, s'il s'est formé un peu de Co_3O_4 et de $CoAl_2O_4$, comme dans le cas précédent, on ne peut discerner ces phases sur les diagrammes X, parce que d'une part Co_3O_4 correspond au même réseau cristallin et à peu près à la même maille que $CoAl_2O_4$ et d'autre part l'alumine est amorphe à cette température (1).

A 700°C, l'aluminate de cobalt est complètement formé comme le prouve l'analyse radiocristallographique (figure 3 et tableau II).

TABLEAU II.

$CoAl_2O_4$	Raies obs.	d Å	2,873	2,447	2,026	1,861
		I	F	F	m	f
	Raies litt.	d Å	2,864	2,443	2,026	1,861
		I	F	F	m	f

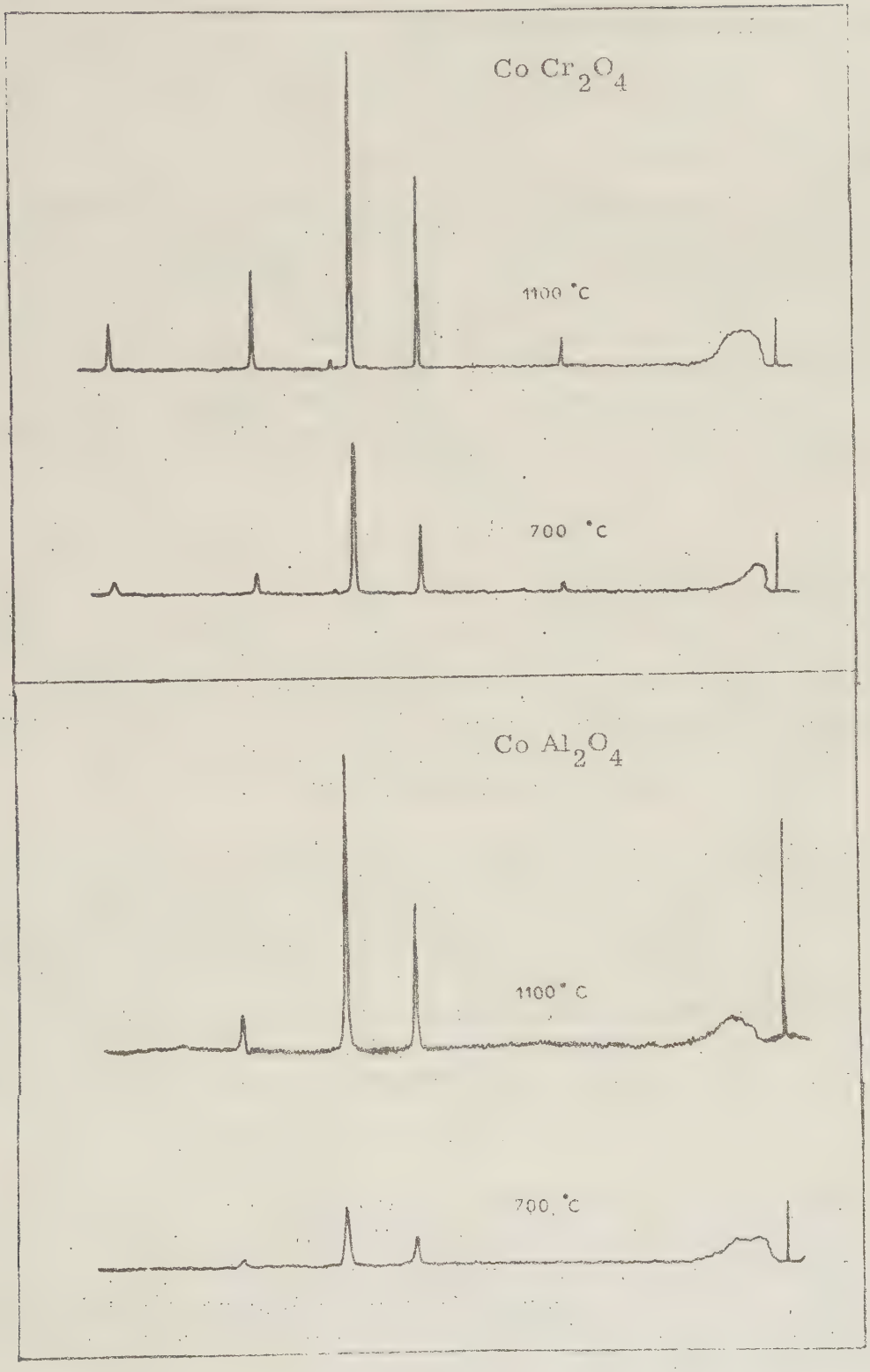

Figure 3.

2.2.2. - Solutions solides d'oxydes mixtes.

Les complexes organiques du type :

$$(NH_4)_3\left[Co_x M_y (C_2O_4)_3 \right] \quad n\, H_2O$$

pour lesquels M = Cr ou Al et $\frac{y}{x} = 2$ avec $x + y = 1$

conduisent, lors de leur pyrolyse à l'air, au chromite ou à l'aluminate de cobalt dès 700°C. Si, par contre, les composés organiques analogues présentent une proportion plus importante de cobalt ($y/x < 2$), sont décomposés à l'air, on peut envisager la formation des solutions solides entre les oxydes mixtes Co_3O_4 d'une part et $CoCr_2O_4$ ou $CoAl_2O_4$ d'autre part. Les courbes thermogravimétriques effectuées sur ces différents sels organiques sont très voisines et comparables à celles des complexes déjà étudiés au paragraphe précédent ; il est donc intuile de les reproduire ici. En général, la pyrolyse est terminée dès 400°C ; le résidu obtenu alors est analysé par radiocristallographie.

La série des complexes organiques $(NH_4)_3\left[Co_x Cr_y (C_2O_4)_3\right]$ avec $\frac{y}{x} < 2$, soumise à une décomposition à l'air à 500°C, conduit à un mélange des oxydes mixtes finement cristallisés : $Co Cr_2O_4$ et Co_3O_4 qui se dissolvent mutuellement complètement à 700°C. (Figure 4). L'autre série de complexes : $(NH_4)_3\left[Co_x Al_y (C_2O_4)_3\right]$ avec $y/x < 2$ se comporte de la même manière lors de leur pyrolyse ; cependant, l'analyse radiocristallographique ne permet pas de distinguer les deux oxydes mixtes $Co Al_2O_4$ et Co_3O_4 qui, correspondant à une structure identique et des mailles très voisines, présentent des diagrammes DEBYE et SCHERRER analogues (Figure 4).

Les solutions solides d'oxydes mixtes Co_3O_4 - CoM_2O_4 (M = Al ou Cr), obtenues dans un état de grande finesse cristalline à 700°C subissent encore un certain nombre de transformations sous l'effet de chauffages à plus hautes températures. 1°) L'amélioration de l'organisation cristalline se traduit par un amincissement des raies des spectres de diffraction X de ces produits ; 2°) Par suite de la diminution de solubilité dans le chromite ou l'aluminate de cobalt de l'oxyde mixte Co_3O_4, une partie de cet oxyde, au delà de 900°C, se sépare de la solution solide et se transforme en monoxyde de CoO suivant la réaction :

$$Co_3O_4 \longrightarrow 3\, CoO + 1/2\, O_2 .$$

Il était, par conséquent, intéressant de déterminer les quantités d'oxyde Co_3O_4 susceptibles d'être "stabilisées", à 1100° par exemple, en les maintenant en solution solide dans les oxydes $Co Cr_2O_4$ et $Co Al_2O_4$. Nous rappellerons, en effet, que ROBIN (5) avait déjà mis en évidence une telle stabilisation de Co_3O_4 par $Co Fe_2O_4$ à 1000° C, et nous comparerons dans le tableau III nos propres résultats avec ceux de cet auteur.

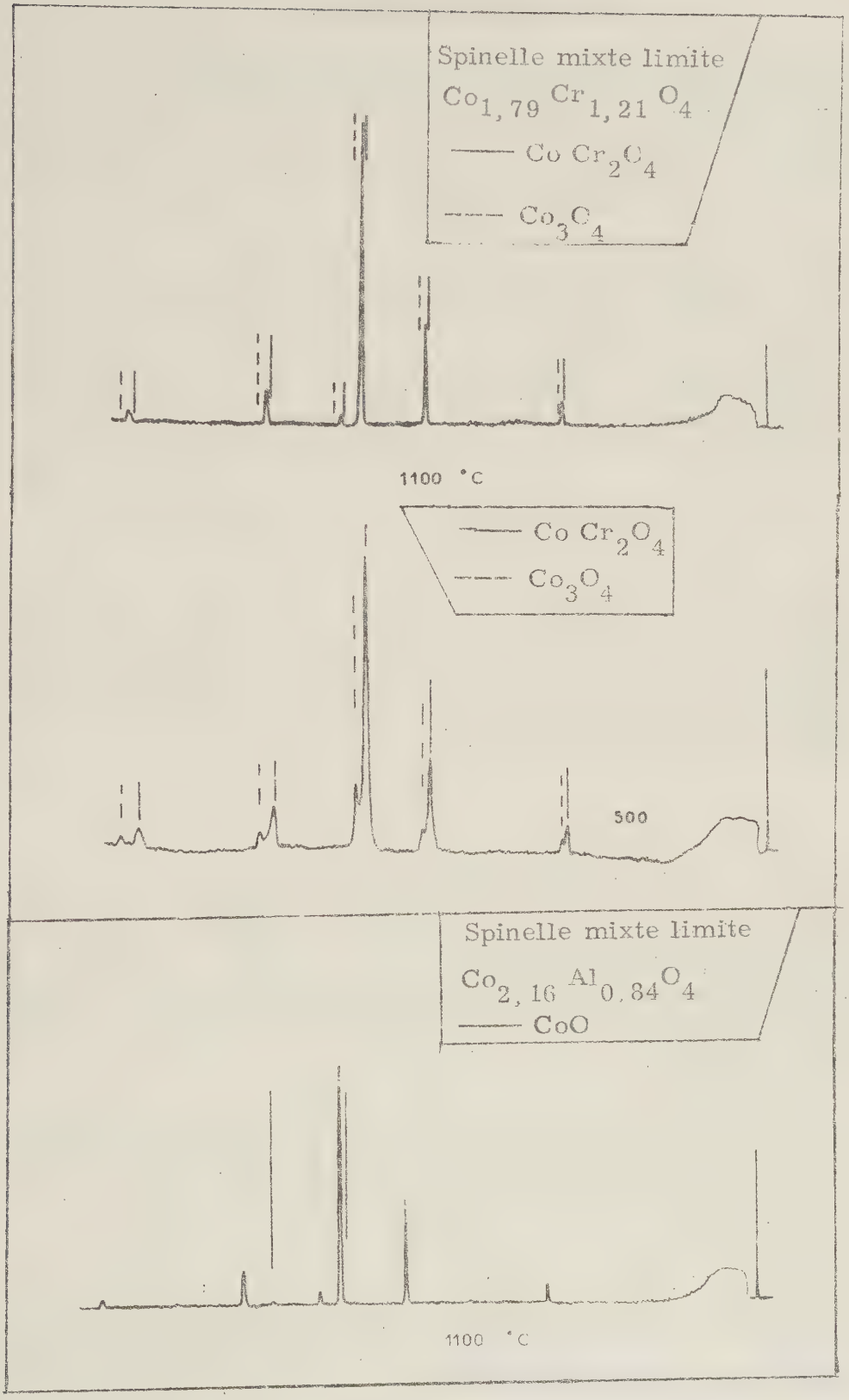
Spinelle mixte limite
$Co_{1,79}Cr_{1,21}O_4$
$CoCr_2O_4$
Co_3O_4
1100 °C
$CoCr_2O_4$
Co_3O_4
500
Spinelle mixte limite
$Co_{2,16}Al_{0,84}O_4$
CoO
1100 °C

Figure 4.

TABLEAU III .

Solubilité de l'oxyde Co_3O_4 dans les oxydes mixtes.			
Solubilité en mole %	57,7	38,5	27,9
Oxyde mixte	$Co\,Al_2O_4$	$Co\,Cr_2O_4$	$Co\,Fe_2O_4$
Température	1100° C	1100° C	1000° C

Ainsi la pyrolyse de complexes oxaliques du cobalt (III) faciles à préparer :

$$(NH_4)_3\left[Co_x\,M_y\,(C_2O_4)_3\right] \qquad M = Al^{3+} \text{ ou } Cr^{3+}$$
$$x + y = 1$$

conduit à des températures relativement basses (500-700°C) à des oxydes mixtes de cobalt (II) tels que l'aluminate ou le chromite = $Co\,Al_2O_4$ et $Co\,Cr_2O_4$. Il est également possible, à partir de complexes identiques, mais comportant des quantités plus importantes de cobalt, d'obtenir des solutions solides de Co_3O_4 dans les aluminates ou chromite de cobalt:

$$Co_3O_4 - Co\,Al_2O_4 \qquad \text{et} \qquad Co_3O_4 - Co\,Cr_2O_4$$

Cet oxyde Co_3O_4 , dans de telles solutions solides, est nettement stabilisé vis-à-vis de sa dissociation en monoxyde et oxygène ; ROBIN (5) avait déjà signalé un tel phénomène en étudiant les cristaux mixtes Co_3O_4 - $Co\,Fe_2O_4$. Dans ce domaine, les solutions solides Co_3O_4 - $Co\,Al_2O_4$ présentent un avantage certain : la quasi-identité des mailles cristallines renforce la solidité du réseau et permet ainsi de stabiliser des quantités plus importantes de Co_3O_4 à des températures plus hautes.

Il faut encore insister sur le fait que de telles solutions solides ne peuvent être obtenues ni par la méthode utilisée par ROBIN, ni par les voies habituelles de réaction à haute température des oxydes simples l'un sur l'autre, puisque, dans ce cas, la phase Co_3O_4 se décompose avant de réagir.

Nous avons vu plus haut qu'il était pratiquement impossible de conclure, d'après l'examen du spectre de diffraction X, à la formation de la solution solide Co_3O_4 - $Co\,Al_2O_4$. Le fait que nous ayons montré que dans ces phases Co_3O_4 était stabilisé, apporte une preuve très solide de la mise en solution de cet oxyde .

S'il en était autrement, en effet, les raies du monoxyde CoO devraient apparaître sur les diagrammes X comme cela se produit quand on calcine un mélange d'oxalate de cobalt (II) $CoC_2O_4\ 2\ H_2O$ avec de l'aluminium (III) trioxalate d'ammonium : $(NH_4)_3\ [Al(C_2O_4)_3]\ 2\ H_2O$; la figure 5 représente l'enregistrement du spectre X obtenu.

Enfin, comme ces oxydes mixtes et ces solutions solides ont été obtenus par nous en décomposant les complexes oxaliques obtenus par syncristallisation, nous avons ainsi de bonnes raisons de penser que ces complexes présentaient le caractère de sels mixtes, conformes aux formules que nous leur avons attribuées. Si nous avions eu affaire à des mélanges de complexes, ceux-ci auraient donné, comme nous l'avons vérifié après J. PÂRIS (1) des mélanges d'oxydes réagissant ensuite avec difficulté et à température plus élevée.

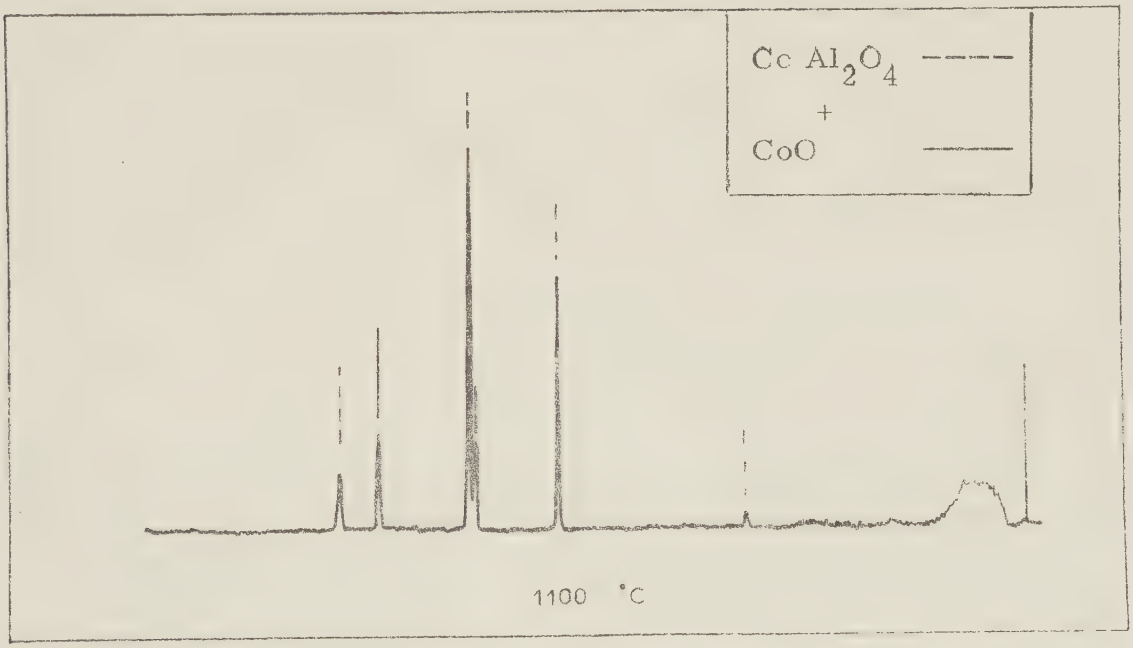

Figure 5 .

o

o o

CHAPITRE III .

OXYDES A BASE DE FER.

Il n'est pas nécessaire, à l'heure actuelle, de démontrer l'importance des oxydes à base de fer ; le rythme accéléré avec lequel les ferrites se développent sans cesse peut en témoigner.

Aux fins de nombreux travaux d'ordre fondamental ou appliqué que suscitent ces composés, ils demeurent toujours préparés suivant la méthode classique consistant à faire réagir deux solides entre eux.

En effet, comme nous le verrons par la suite, s'il est question de décomposer des oxalates dans l'obtention des ferrites, c'est pour préparer dans un premier stade, des oxydes simples que l'on fera ensuite réagir à haute température les uns sur les autres pour former les mixtes.

Il nous a donc paru intéressant de rechercher, dans le domaine des complexes organiques du fer, ceux qui pourraient conduire, par pyrolyse, aux oxydes mixtes et solutions solides que l'on avait obtenues jusqu'à présent à partir des oxydes de fer.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

1.1. - Caractéristiques des oxydes étudiés.

Dans le sesquioxyde de fer, $\alpha.Fe_2O_3$, la substitution des ions Fe^{3+} par d'autres ions métalliques trivalents tels que Cr^{3+} ou Al^{3+} est possible grâce à la grande similitude présentée par les caractéristiques cristallographiques et ioniques des trois sesquioxydes Fe_2O_3, Cr_2O_3 et Al_2O_3, rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Ions	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
Rayons ioniques en Å	0,57	0,64	0,67
Oxydes	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3
a (Å)	4,76	4,95	5,06
c (Å)	13,01	13,58	13,72

Si la miscibilité est totale entre Fe_2O_3 et Cr_2O_3 (14), l'alumine par contre dissout seulement 17 % de sesquioxyde de fer qui ne peut dissoudre à son tour que 15 % d'alumine (15).

De nombreux oxydes mixtes doués de propriétés intéressantes resultent de la combinaison du sesquioxyde de fer $\alpha.Fe_2O_3$ avec d'autres oxydes métalliques. Avec la magnésie, par exemple, on obtient le ferrite de magnésium: $MgFe_2O_4$ correspondant à une structure spinelle dite normale dont la maille cristalline ($a = 8,33$ Å) est très voisine de celle du chromite de magnésium $MgCr_2O_4$ ($a = 8,32$ Å) et de l'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$ ($a = 8,08$ Å).

Parmi les ferrites alcalins les composés de lithium occupent une place de choix. Il faut distinguer le ferrite $LiFeO_2$ et le ferrite $LiFe_5O_8$ qui, sous l'influence de la température subissent une transformation ordre-désordre (16); malgré tout, la structure de ces oxydes mixtes reste simple et voisine de la structure cubique.

1.2. - Obtention des oxydes étudiés.

Ici encore la méthode de préparation la plus couramment utilisée consiste à faire réagir en phase solide le mélange intime des oxydes. Nous ne reviendrons pas sur une telle technique dont les inconvénients ont été exposés au chapitre précédent.

Il faut rattacher à cette méthode l'action d'un oxyde sur un carbonate ; en effet, on peut profiter du caractère basique des carbonates de lithium ou magnésium, vis-à-vis d'oxydes acides tels que Fe_2O_3 pour favoriser la réaction entre deux solides ; en fait la vitesse de diffusion demeurant le facteur prépondérant, l'amélioration est peu sensible. Ainsi, pour obtenir du ferrite de lithium $LiFe_5O_8$, BEHAR (17) est obligé de chauffer le mélange 1 Li_2CO_3 - 5 Fe_2O_3 pendant deux jours à 500°C.

La calcination d'un coprécipité d'hydroxydes est invariablement mise en œuvre par les chercheurs qui veulent préparer les solutions solides des différents sesquioxydes Al_2O_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3. Si à ce sujet de nombreux travaux établissent de façon assez nette l'influence des ions métalliques sur l'état de cristallisation du résidu de calcination, ils manquent, par contre, de précision sur les circonstances dans lesquelles se forme la solution solide (14)(18)(19). KRAUSE (20) prépare également le ferrite de magnésium $MgFe_2C_4$ en déshydratant par la chaleur un coprécipité d'oxydes hydratés de magnésium et de fer (III) ; néanmoins il faut opérer au-dessus de 700°C pour obtenir un tel oxyde mixte.

Par ailleurs il faut mentionner deux inconvénients majeurs liés à la technique de coprécipitation. Les hydroxydes, constitués généralement par des gels très absorbants, retiennent fortement les ions de la solution mère, que de nombreux lavages éliminent plus ou moins complètement. Ces ions résiduels souillent donc l'oxyde mixte ou la solution solide s'ils ne sont pas volatilisés lors de la calcination.

En outre, la précipitation totale d'un hydroxyde métallique est liée à certaines conditions (pH notamment) qui sont souvent incompatibles pour deux ions métalliques simultanément ; la composition de la solution ne détermine ni celle du coprécipité, ni celle du résidu de calcination.

La pyrolyse de certains composés minéraux ou organiques a été préconisée pour l'obtention du ferrite de magnésium. Ainsi, OZEROVA, BOITLER et EGOROVA (21) proposent de décomposer un sel mixte : $(NH_4)_6Fe_2Mg(SO_4)_6$, 18 H_2O ; cependant, la destruction totale du sulfate n'est complète qu'au dessus de 900°C. De leur côté WICKHAM, WHIPPLE et LARSON (22) soumettent à la thermolyse un acétate double de fer et de magnésium : $Mg_3Fe_6(CH_3CO_2)_{17}O_3OH$, 12 C_5H_5N, mais ils obtiennent toujours l'oxyde mixte $MgFe_2C_4$ aux environs de 1000° C.

Selon de nombreuses publications et en particulier de brevets, les ferrites peuvent être préparés par décomposition d'oxalates. Il s'agit toujours alors de sels insolubles de métaux bivalents tels que Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} etc.. et de fer à l'état ferreux ; ils sont obtenus par coprécipitation au moyen d'acide oxalique de solutions contenant des ions métalliques en proportions convenables. Cependant le coprécipité ne répondant pas en général à un sel mixte ,

conduit lors de sa décomposition à un mélange intime de phases finement cristallisées qu'il faut ensuite faire réagir à plus haute température.

Il était donc intéressant d'étudier dans l'oxalate complexe de fer(III)

$$\left[Fe\,(C_2O_4)_3 \right]^{---}$$

les possibilités de substitution à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère de coordination du complexe afin de préparer une série d'oxalates mixtes susceptibles d'aboutir, lors de leur pyrolyse, à des solutions solides d'oxydes ou des oxydes mixtes à base de sesquioxyde de fer Fe_2O_3.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE.

2.1. - Obtention et propriétés des composés organiques.

2.1.1. - Complexe trioxalique de fer (III).

Il ne semble pas que le complexe $(NH_4)_3 \left[Fe\,(C_2O_4)_3 \right] 3\,H_2O$, bien décrit dès 1890 (23) ait fait l'objet de recherches plus récentes. Nous avons donc repris son étude.

Nous l'avons préparé en attaquant de l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité par de l'oxalate acide d'ammonium, selon la réaction :

$$Fe(OH)_3 + 3\,NH_4H(C_2O_4) \longrightarrow (NH_4)_3 \left[Fe\,(C_2O_4)_3 \right] + 3\,H_2O.$$

La solution verte obtenue conduit, par évaporation, à des cristaux vert-clair très solubles dans l'eau. A l'état solide, ce sel est relativement instable surtout à la lumière ; à la longue il se transforme en oxalate ferreux avec dégagement de gaz carbonique. La stabilité des solutions aqueuses est, par contre, bien meilleure.

Nous avons également examiné la pyrolyse à l'air du fer (III) trioxalate d'ammonium en enregistrant sa courbe thermogravimétrique représentée sur la figure 6. La thermolyse s'effectue en deux étapes : le complexe se déshydrate dès 60°C jusqu'à 110°C, puis se décompose entre 200 et 250°C en conduisant au sesquioxyde de fer Fe_2O_3.

Au cours de cet examen sommaire du complexe $(NH_4)_3 \left[Fe\,(C_2O_4)_3 \right] 3\,H_2O$, nous avon pu vérifier que nos conclusions étaient en bon accord avec celles de la littérature (23).

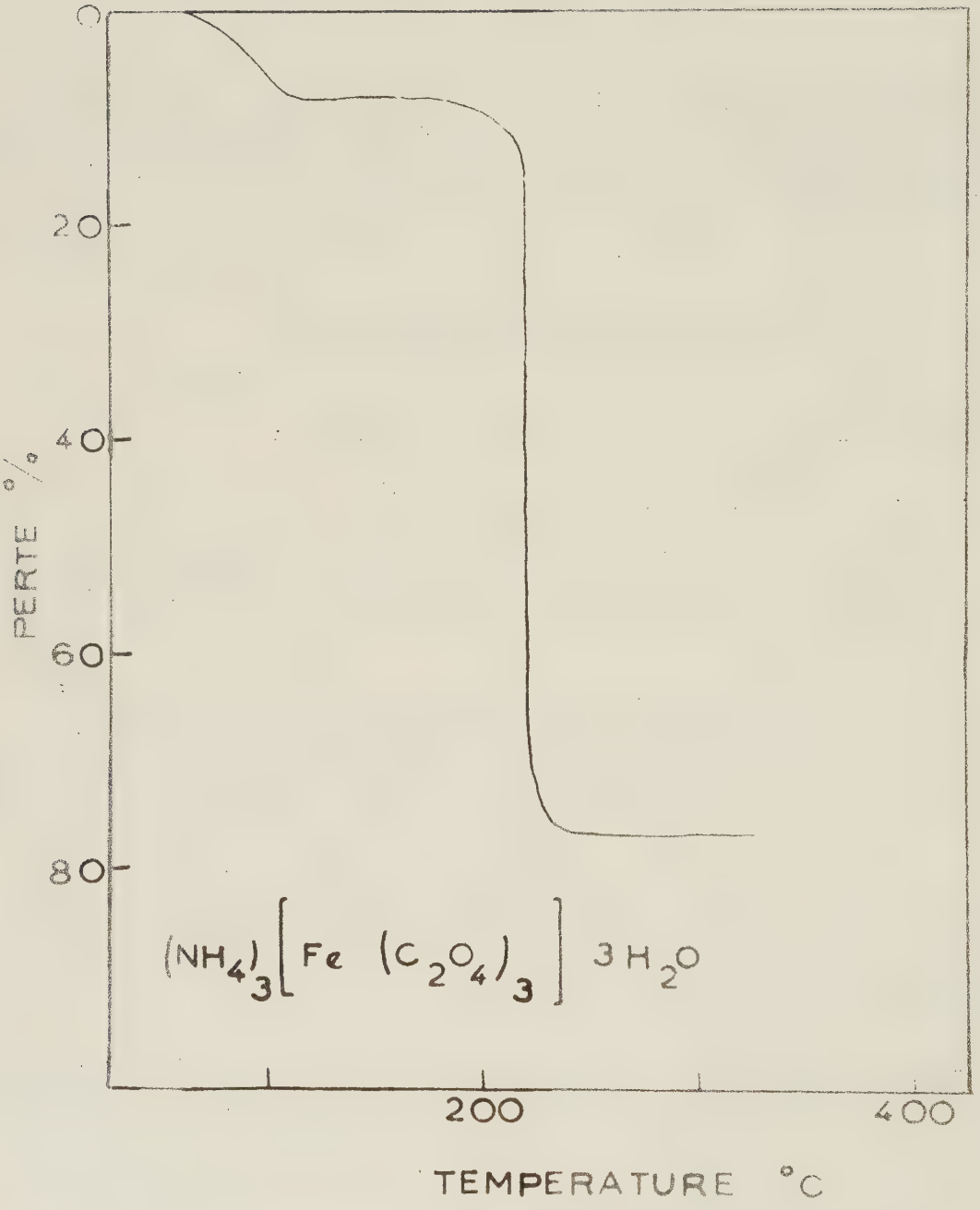

Figure 6 .

2.1.2. - Obtention de complexes mixtes.

Les différents complexes du type :

$$(NH_4)_3\left[M(C_2O_4)_3\right] n\,H_2O \quad \text{avec} \quad M = Al - Cr - Fe \ldots$$

sont en général isomorphes (23). J. FÂRIS (1) a déjà montré comment toute une série de sels complexes mixtes pouvaient être préparés en substituant par d'autres ions métalliques, soit les ions M^{3+} à l'intérieur de la sphère de coordination du complexe, soit les ions NH^+ à l'extérieur de cette sphère, soit les deux ions à la fois. Pour notre part, nous avons démontré que le complexe oxalique de fer (III) : $(NH_4)_3\left[Fe(C_2O_4)_3\right] 3\,H_2O$ était également justiciable de telles substitutions.

En faisant syncristalliser, par évaporation, des solutions correspondant à des proportions variables des différents comples :

$$(NH_4)_3\left[Fe(C_2O_4)_3\right] 3\,H_2O \; ; \; (NH_4)_3\left[Cr(C_2O_4)_3\right] 3\,H_2O \text{ et } (NH_4)_3\left[Al(C_2O_4)_3\right] 2H_2O$$

nous avons pu préparer un certain nombre de sels mixtes répondant aux formules générales :

$$(NH_4)_3\left[Fe_x\,Cr_y\,(C_2O_4)_3\right] n\,H_2O \qquad x + y = 1$$

$$(NH_4)_3\left[Fe_x\,Al_z\,(C_2O_4)_3\right] n\,H_2O \qquad x + z = 1$$

$$(NH_4)_3\left[Fe_x\,Cr_y\,Al_z\,(C_2O_4)_3\right] n\,H_2O \qquad x + y + z = 1$$

La substitution de l'ion ammonium dans le fer (III) trioxalate d'ammonium par d'autres ions alcalins est également possible en toutes proportions. Nous avons ainsi préparé les sels mixtes de lithium :

$$Li_x\,(NH_4)_{3-x}\left[Fe(C_2O_4)_3\right] 3\,H_2O \qquad o < x < 3\,.$$

Si de tels composés peuvent être aussi obtenus par syncristallisation des solutions des sels : $Li_3\left[Fe(C_2O_4)_3\right]$ et $(NH_4)_3\left[Fe(C_2O_4)_3\right]$, nous avons estimé que la méthode la plus rapide consistait à attaquer de l'hydroxyde par des proportions convenables d'acide oxalique et des oxalates d'ammonium et de lithium.

Par ailleurs, J. FÂRIS (1) avait déjà préparé des complexes mixtes du type :

$$H_4Mg\left[M(C_2O_4)_3\right]_2 \quad \text{avec} \quad M = Al^{3+} \text{ ou } Cr^{3+}$$

et $$H_4Mg\left[M'_x\,M''_y\,(C_2O_4)_3\right]_2 \quad \text{avec} \quad x + y = 1$$

en salifiant partiellement par de la magnésie l'acide complexe : $H_3 \left[M (C_2O_4)_3 \right]$ Nous avons constaté qu'il était également possible d'introduire du fer trivalent dans de tels complexes. Il est inutile de décrire ici encore notre mode opératoire, très proche de celui déjà mis au point au laboratoire, pour obtenir ces composés mixtes.

Il nous reste maintenant à examiner comment, en soumettant de tels complexes organiques à une thermolyse à l'air, on peut obtenir facilement des oxydes mixtes et des solutions solides à base de Fe (III).

2.2. - Obtention des solutions solides et des oxydes mixtes.

2.2.1. - Solutions solides.

Les complexes organiques mixtes :

$$(NH_4)_3 \left[Fe_x\, Cr_y\, (C_2O_4)_3 \right] n\, H_2O \qquad x + y = 1$$

$$(NH_4)_3 \left[Fe_x\, Al_z\, (C_2O_4)_3 \right] n\, H_2O \qquad x + z = 1$$

et $$(NH_4)_3 \left[Fe_x\, Cr_y\, Al_z (C_2O_4)_3 \right] n\, H_2O \qquad x + y + z = 1$$

soumis à une pyrolyse à l'air conduisent facilement à des solutions solides entre les trois sesquioxydes : Fe_2O_3 - Cr_2O_3 et Al_2O_3.

Cette thermolyse est suivie par analyse thermogravimétrique ; l'allure des courbes obtenues étant très voisines, nous reproduisons, à titre d'exemple sur la figure 7, la courbe correspondant au sel:

$$(NH_4)_3 \left[Fe_{0,51}\, Cr_{0,49}\, (C_2O_4)_3 \right] 3\, H_2O$$

Ce complexe se déshydrate entre 80 et 120°C, puis se décompose entre 200 et 300°C. Le résidu obtenu alors, de couleur brune, se révèle dénué de toute organisation cristalline à l'examen radiocristallographique.

Par chauffage à plus haute température, la solution solide $0,51\ Fe_2O_3$-$0,49\ Cr_2O_3$ apparaît dès 500° C en cristaux très fins ainsi que l'atteste la largeur des raies du cliché de diffraction.

On peut ensuite faire grossir à volonté la taille des cristallites d'un tel produit en le soumettant à des recuits à des températures et pendant des temps convenables (Figure 8).

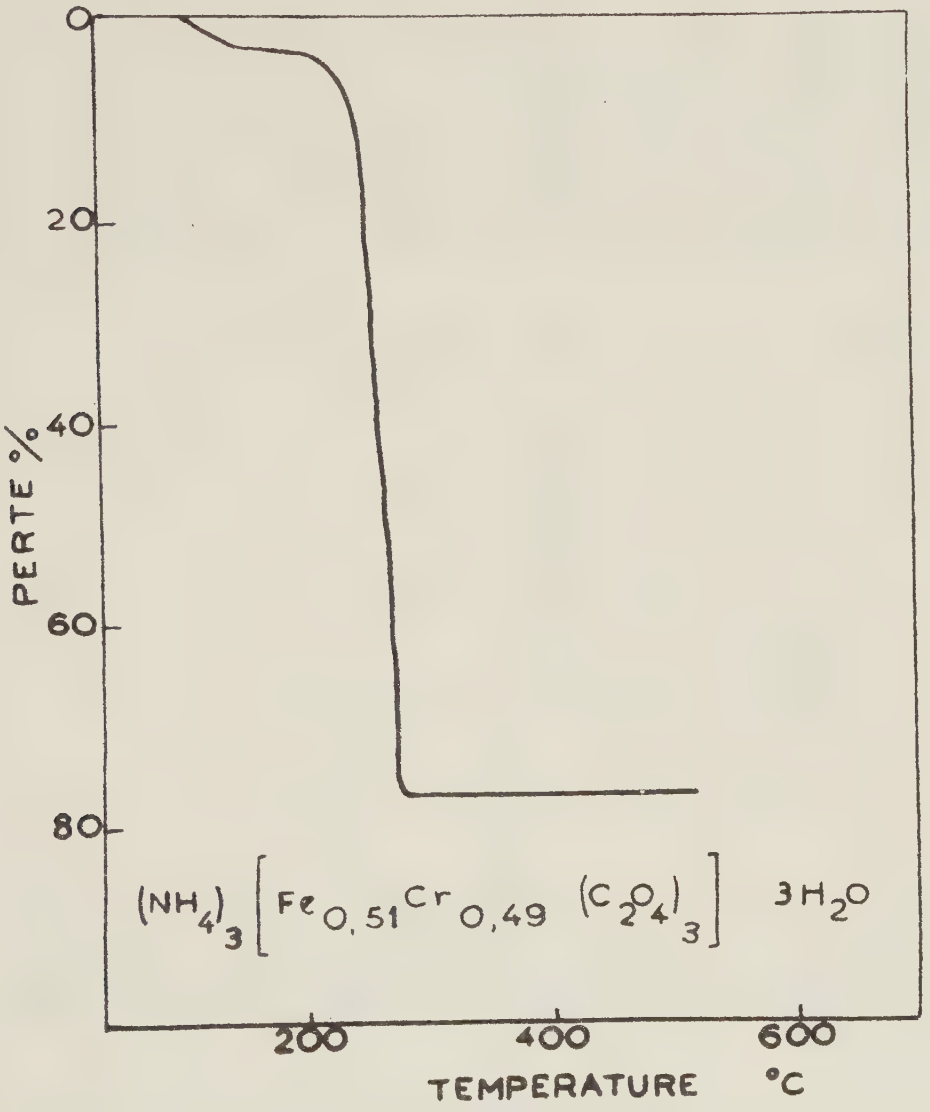

Figure 7.

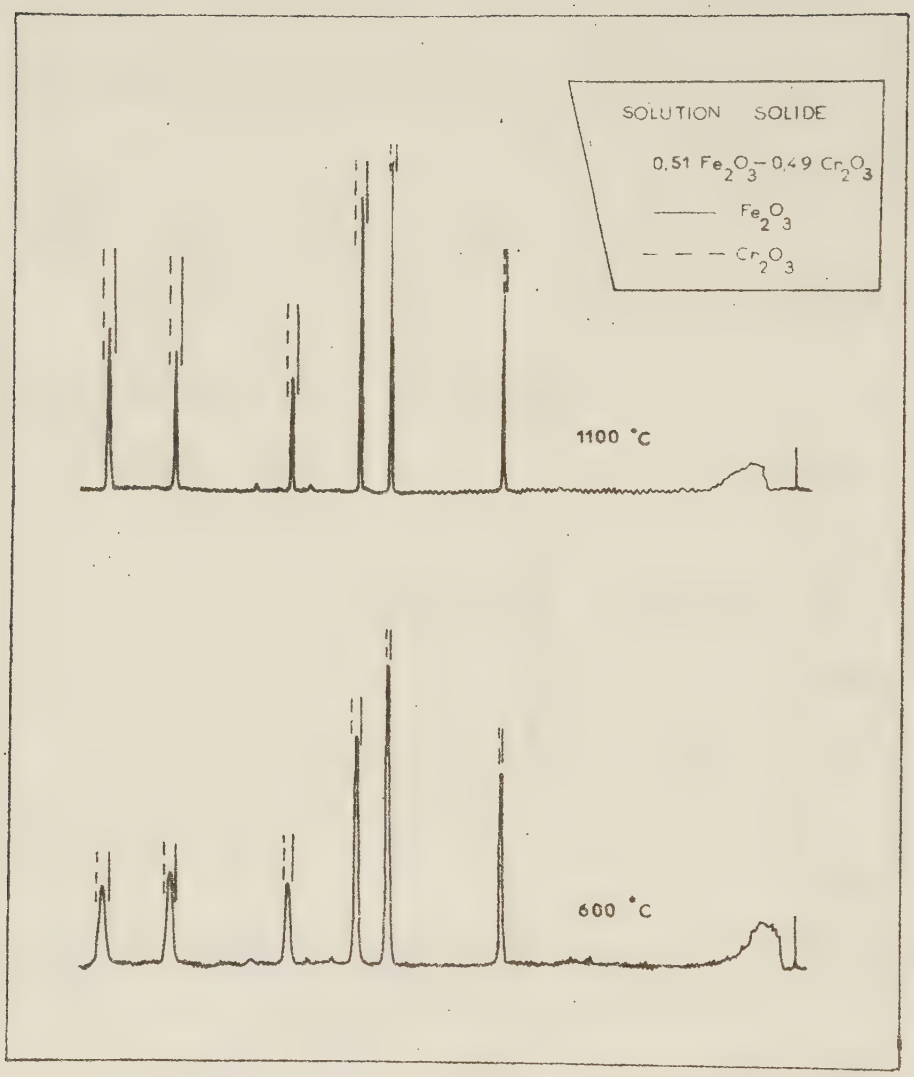

Figure 8 .

Les oxydes Fe_2O_3 et Cr_2O_3 étant solubles l'un dans l'autre en toutes proportions il suffit de soumettre à la pyrolyse les différents complexes :

$$(NH_4)_3 \left[Fe_x Cr_y (C_2O_4)_3 \right] n H_2O$$

ou $0 < x < 1$ et $0 < y < 1$ avec $x + y = 1$,

pour obtenir à basse température toute la gamme des solutions solides

$$x Fe_2O_3 - y Cr_2O_3$$

Lorsque de l'aluminium entre dans la composition des complexes trioxaliques, le résidu de pyrolyse ne présente aucune organisation cristalline avant 700°C. Comme J. PARIS (1) l'avait déjà signalé lors de la décomposition de $(NH_4)_3 [Al(C_2O_4)_3] \quad 2\,H_2O$, les petites quantités de carbone déposé sur l'oxyde obtenu à la suite de la dismutation de l'oxyde de carbone dégagé, sont éliminées par oxydation à l'air à 800°C.

Enfin, il est bien évident qu'il faut tenir compte des limites de miscibilité entre les différents oxydes (en particulier Al_2O_3 - Fe_2O_3) lors de la préparation des composés organiques mixtes, si on veut, en les soumettant à une pyrolyse, aboutir à des solutions solides homogènes d'oxydes. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 9 l'enregistrement du diagramme X de la solution solide : $0,35\ Fe_2O_3 - 0,33\ Cr_2O_3 - 0,32\ Al_2O_3$ obtenue par calcination du sel organique mixte :

$$(NH_4)_3 \left[Fe_{0,35}\, Cr_{0,33}\, Al_{0,32} (C_2O_4)_3 \right] \; n\, H_2O\ .$$

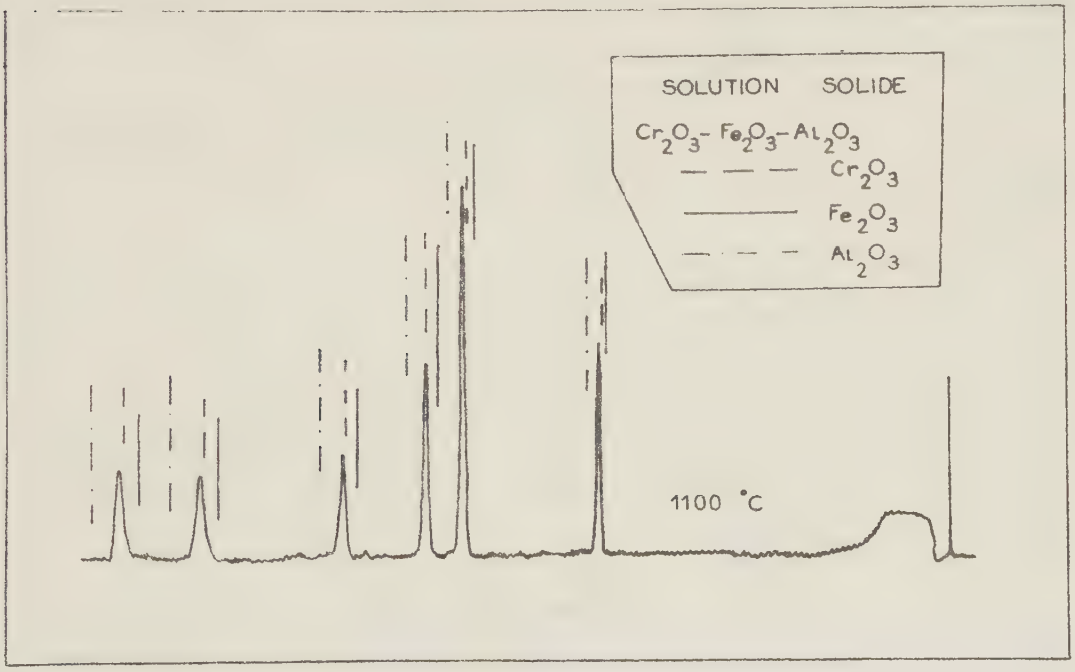

Figure 9 .

Ainsi la décomposition à l'air de complexes trioxaliques mixtes de formule générale :

$$(NH_4)_3 \left[M'_x M''_y M'''_z \ldots (C_2O_4)_3 \right] n H_2O$$

avec $M_i = Al^{3+}$, Cr^{3+}, Fe^{3+} conduit directement à des températures comprises entre 500°C et 700°C à des solutions solides binaires ou ternaires entre les trois sesquioxydes : Fe_2O_3, Al_2O_3 et Cr_2O_3. Il nous est alors apparu intéressant de comparer notre méthode avec celle généralement préconisée pour obtenir de tels cristaux mixtes : la calcination d'un coprécipité d'hydroxydes métalliques. A cette fin une solution d'alun de chrome et de nitrate ferrique a été traitée par une solution d'ammoniaque ; le précipité obtenu a été bien lavé, puis séché à 70°C pendant 48 h. Le solide, soumis à une calcination à l'air, se déshydrate de manière continue depuis 100° C jusqu'à 700° C comme le prouve son analyse thermogravimétrique (Figure 10).

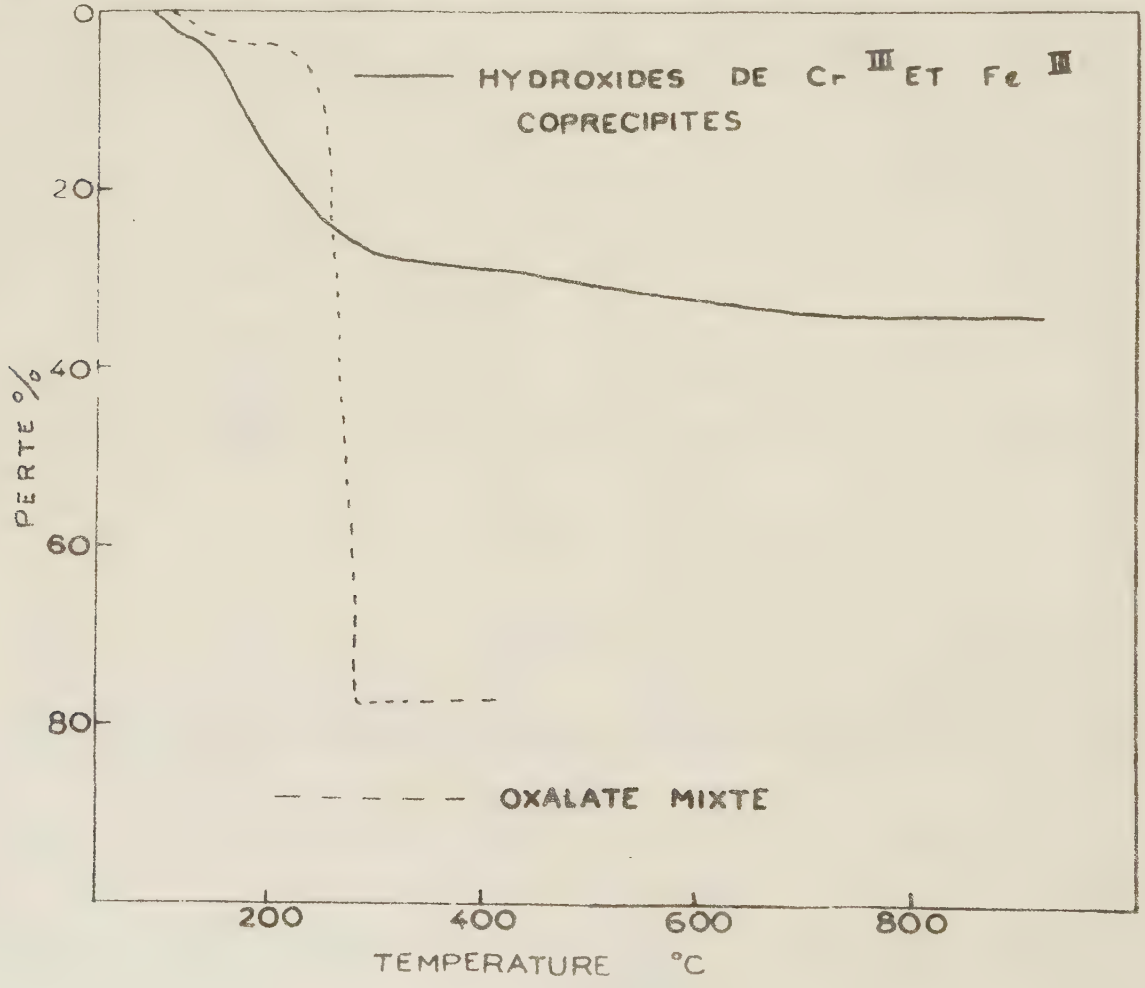

Figure 10 .

Le résidu de cette pyrolyse, examiné par analyse radiocristallographique (Figure 11), est constitué par un mélange des deux sesquioxydes : Fe_2O_3 - Cr_2O_3 qui apparaissent dès 500°C et ne se dissolvent mutuellement qu'aux environs de 1000°C.

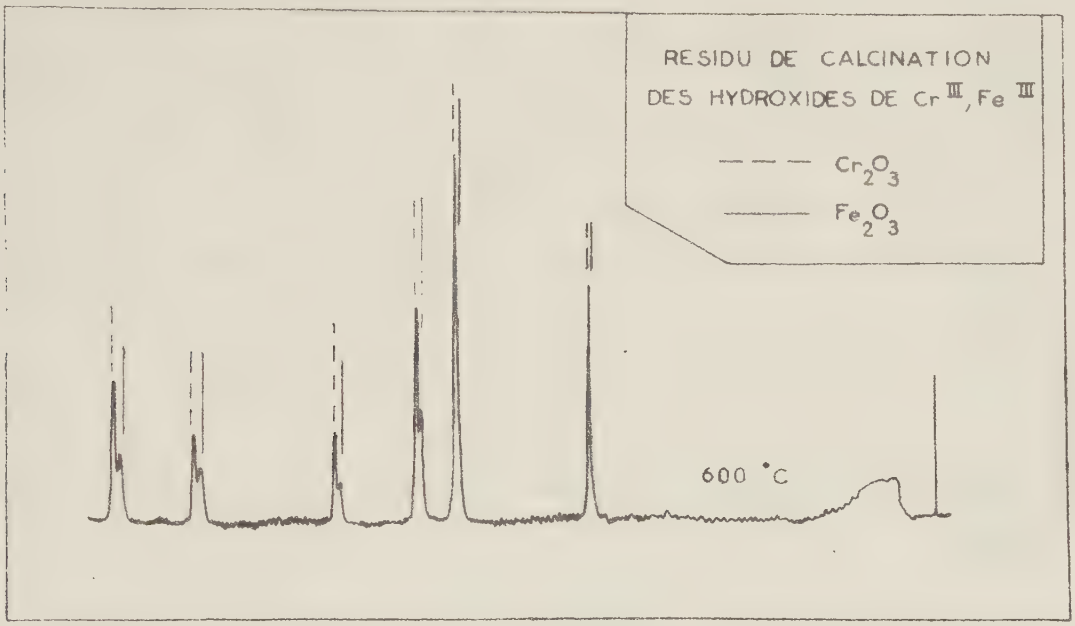

Figure 11.

2.2.2. - Oxydes mixtes.

La courbe de pyrolyse du complexe mixte :

$$H_4\,Mg\left[Fe\,(C_2O_4)_3\right]_2 \quad 12\,H_2O$$

est représentée sur la figure 12. Elle comporte deux étapes distinctes : entre 80°C et 200°C un départ d'eau et d'acide oxalique provoque une brusque perte de poids ; puis entre 200°C et 400°C, la destruction des derniers ions oxalate aboutit au résidu final.

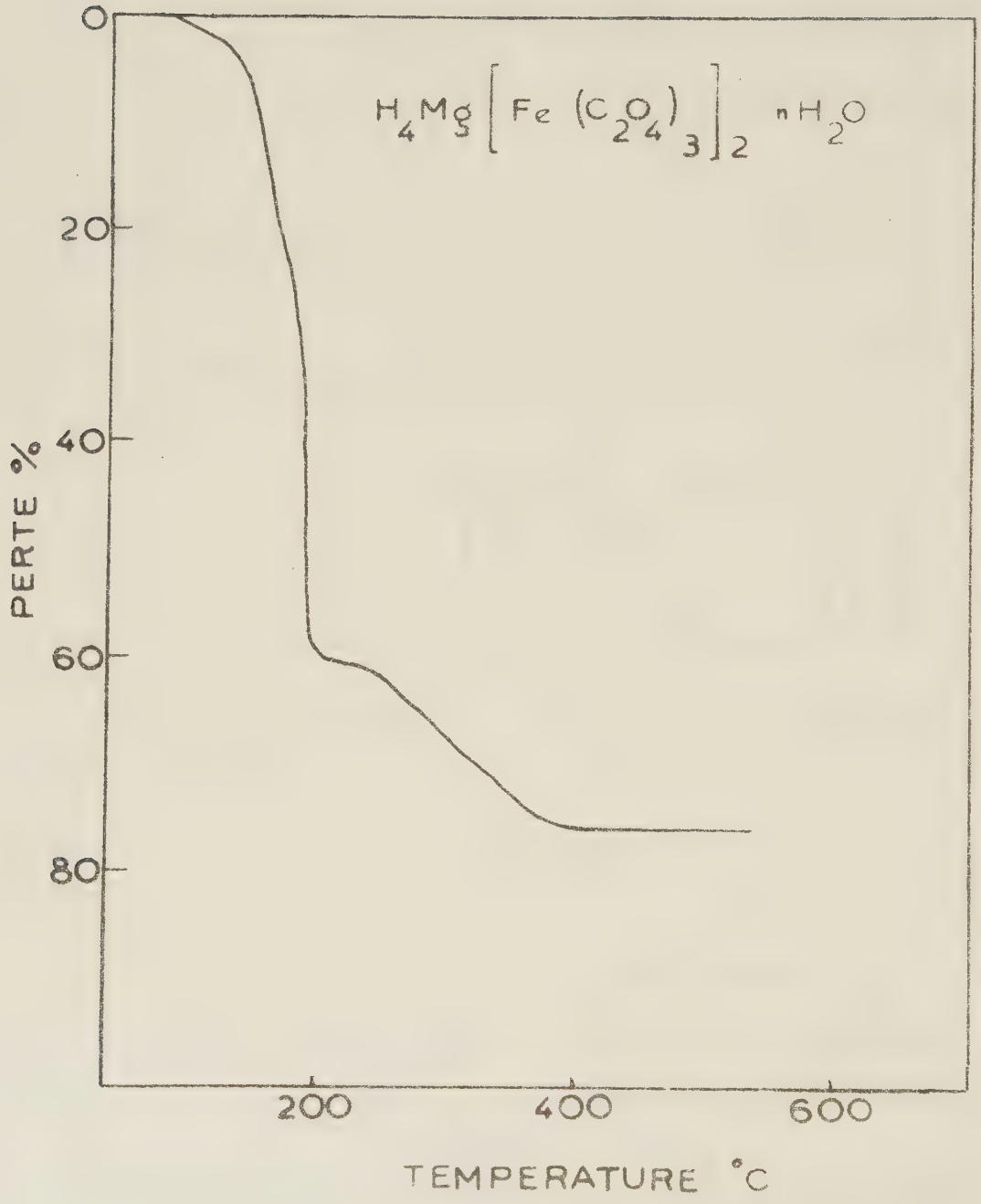
$H_4Mg\left[Fe\,(C_2O_4)_3\right]_2 \cdot nH_2O$
0
20
40
60
80
PERTE %
200
400
600
TEMPERATURE °C

Figure 12.

Ce résidu est constitué par du ferrite de magnésium $Mg\ Fe_2O_4$ finement cristallisé, dont on peut régler la taille des cristallites à volonté par des recuits appropriés (voir figure 13). Dans le tableau V, nous rassemblons les résultats de notre analyse radiocristallographique.

TABLEAU V.

$Mg\ Fe_2O_4$	Raies obs.	d Å	4,88	2,975	2,536	2,426	2,101	1,716
		I	f	m	F	f	m	m
	Raies litt.	d Å	4,85	2,96	2,52	2,41	2,09	1,70
		I	f	m	F	f	m	m

La décomposition des complexes mixtes :

$$H_4\ Mg\left[Cr_{0,5}\ Fe_{0,5}\ (C_2O_4)_3\right]_2\ n\ H_2O$$

et $$H_4\ Mg\left[Cr_{0,3}\ Fe_{0,3}\ Al_{0,3}\ (C_2O_4)_3\right]_2\ n\ H_2O$$

conduit de la même manière aux solutions solides binaires ou ternaires des oxydes mixtes :

$0,5\ Mg\ Fe_2O_4 - 0,5\ Mg\ Cr_2O_4$ à 500° C.

$0,3\ Mg\ Fe_2O_4 - 0,3\ Mg\ Cr_2O_4 - 0,3\ Mg\ Al_2O_4$ à 750° C.

Il est inutile de reproduire ici encore les résultats des analyses thermogravimétrique et radiocristallographique ; ils sont très voisins de ceux obtenus déjà dans le cas du ferrite de magnésium.

Nous avons également soumis à une pyrolyse le sel :

$$(NH_4)_{14}\ Li\left[Fe\ (C_2O_4)_3\right]_5\ n\ H_2O$$

et examiné le résidu obtenu à 500°C par analyse radiocristallographique. Le spectre de diffraction X présente à côté des raies intenses l'oxyde mixte $LiFe_5O_8$ quelques raies de faible intensité qui disparaissenet lentement par chauffage à plus haute température.

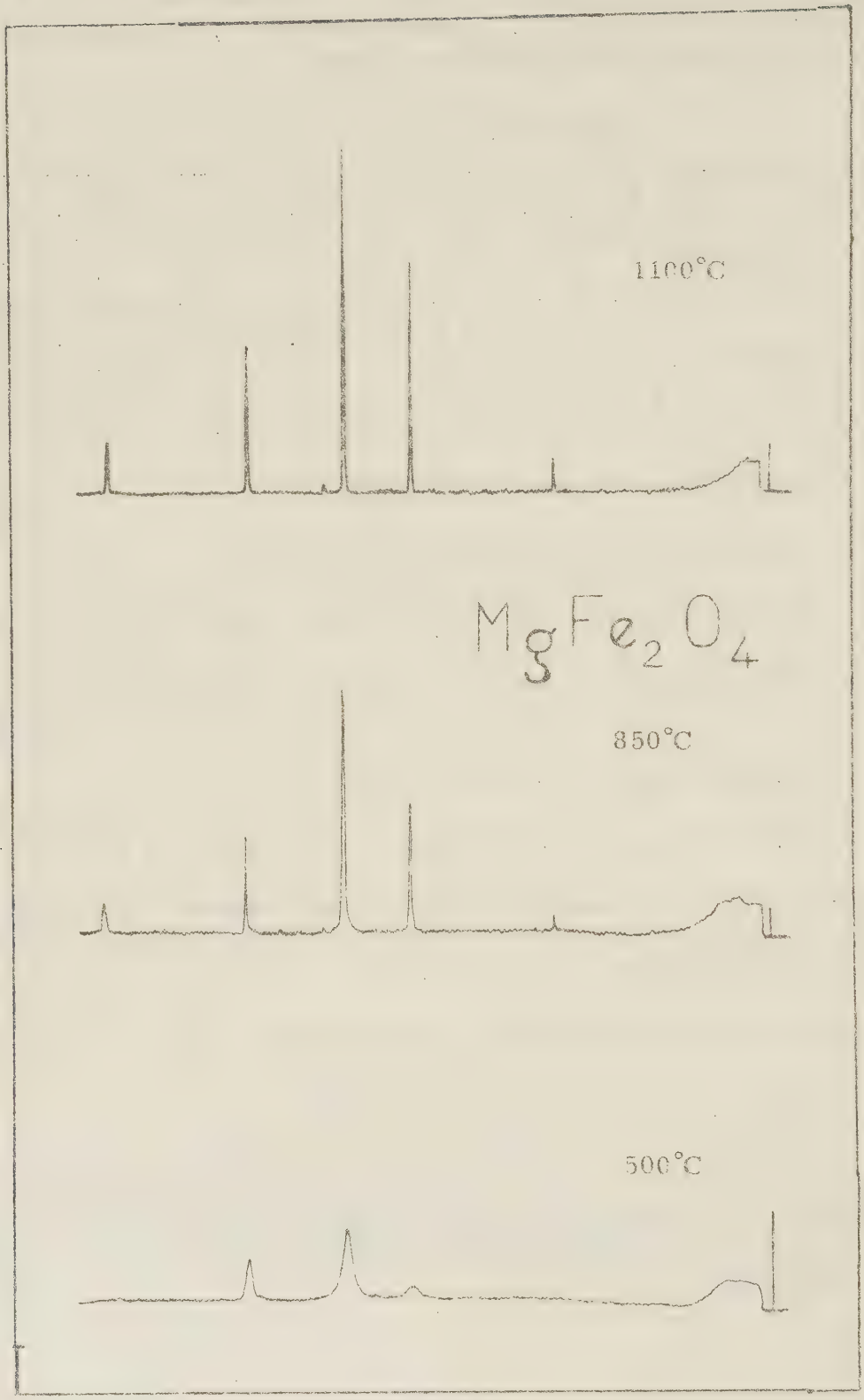

Figure 13.

CHAPITRE IV.

OXYDES DE METAUX TETRAVALENTS.

Dans les chapitres précédents, l'étude de l'obtention d'oxydes mixtes et de solutions solides d'oxydes a montré tout le parti que l'on pouvait tirer de la pyrolyse de complexes oxaliques dérivé de l'ion :

$$\left[M\,(C_2O_4)_3\right]^{---}$$

ou M représente un ion métallique trivalent.

Dans le cas d'éléments de valence supérieure à trois, on connaît également des oxalates simples et complexes dont la thermolyse pouvait être envisagée. Ce sont, en particulier, les composés oxaliques de quelques métaux tétravalents qui ont retenu notre attention. Parmi les oxalates complexes, en général solubles dans l'eau :

$$\left[MO\,(C_2O_4)_2\right]^{2-} \qquad M = Ti^{4+},\ V^{4+},\ Zr^{4+}$$

et $$\left[M\,(C_2O_4)_4\right]^{4-} \qquad M = Zr^{4+},\ U^{4+},\ Th^{4+}$$

et les oxalates simples, en général, insolubles:

$$M\,(C_2O_4)_2 \qquad M = U^{4+},\ Th^{4+}$$

Nous nous sommes limité aux oxalates de thorium (IV) et uranium (IV) qui sont susceptibles, lors de leur pyrolyse, de conduire à une solution solide des oxydes UO_2 et ThO_2.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

1.1. - Caractéristique de la solution solide UO_2. ThO_2.

Les réseaux cristallins du dioxyde d'uranium UO_2 et de la thorine ThO_2 sont cubiques à faces centrées du type fluorine.

De nombreux auteurs (24)(25) ont signalé pour ces deux oxydes une miscibilité complète à l'état solide.

Les dimensions des ions métalliques et des paramètres de la maille cristalline militent en faveur de l'existence de cette solution solide.

Paramètres cristallin en Å	UO_2	ThO_2	Rayons ioniques en Å	U^{4+}	Th^{4+}
	5,469	5,596		0,97	1,05

1.2. - Obtention.

La méthode d'obtention des solutions solides ThO_2. UO_2 consiste en général à faire réagir les oxydes entre eux. Nous avons déjà eu l'occasion d'insister sur les inconvénients d'un tel procédé.

Selon SLOWINSKI et ELLIOTT (26) le mélange intime des oxydes doit être chauffé à 1000-1200°C pendant plusieurs heures pour obtenir une réaction complète. Il n'est donc pas surprenant, après un tel traitement, d'aboutir à des phases bien cristallisées.

Ici encore divers artifices sont mis en œuvre pour réaliser un mélange intime des réactifs : calcination de sel d'uranium et de thorium ou du coprécipité obtenu par action de l'ammoniaque sur une solution de sel de thorium et d'uranium (27).

De nombreuses études ont porté sur le mécanisme de la thermolyse des oxalates d'uranium et de thorium.(28)(29)(30)(31)(32). Par contre, la recherche d'un sel organique mixte de ces métaux susceptible, lors de sa pyrolyse, de fournir directement la solution solide ne semble pas avoir retenu l'attention des chercheurs. C'est seulement à la fin de notre travail que nous avons eu connaissance d'un brevet (33) portant sur la préparation des solutions solides ThO_2. UO_2 par calcination dans l'hydrogène d'un coprécipité d'oxalate d'uranium (IV) et Thorium (IV).

Nous décrirons d'abord l'obtention et les propriétés de l'oxalate mixte de thorium (IV) et uranium (IV) ; nous examinerons ensuite son comportement lors de sa décomposition et la nature du résidu auquel elle aboutit ; enfin, nous insisterons tout particulièrement sur le caractère mixte que doit présenter obligatoirement le sel organique de départ si on veut obtenir lors de la pyrolyse une solution solide des oxydes ThO_2 - UO_2.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE.

2.1. - Obtention du sel organique mixte : $Th_x U_y (C_2O_4)_2\ 6\ H_2O$ $\quad x + y = 1$.

Rappelons brièvement la préparation des oxalates simples.

$$U(C_2O_4)_2\ 6\ H_2O \qquad \text{et} \qquad Th(C_2O_4)_2\ 6\ H_2O$$

selon les méthodes déjà décrites (34)(35).

L'oxalate de thorium précipité par addition d'une solution d'acide oxalique à une solution de nitrate de thorium suivant la réaction :

$$Th^{4+} + 2\,C_2O_4^{--} + 6\,H_2O \longrightarrow \underline{Th(C_2O_4)_2\,6\,H_2O}\downarrow \qquad (1)$$

L'oxalate d'uranium se prépare de la même manière :

$$U^{4+} + 2\,C_2O_4^{--} + 6\,H_2O \longrightarrow \underline{U(C_2O_4)_2\,6\,H_2O}\downarrow \qquad (2)$$

La solution de sel d'uranium (IV) est obtenue par réduction d'une solution de sel d'uranium (VI) au moyen d'hydrosulfite (34) selon la réaction :

$$UO_2^{++} + S_2O_4^{--} \longrightarrow U^{4+} + 2\,SO_3^{--} \qquad (3)$$

Pour fabriquer un sel mixte $Th_x\,U_y\,(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$; il suffit donc de combiner les équations (1) et (2) pour obtenir l'équation (4) :

$$y\,U^{4+} + x\,Th^{4+} + 2\,C_2O_4^{--} + 6\,H_2O \longrightarrow U_y\,Th_x\,(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$$

Décrivons rapidement le mode opératoire fort simple basé sur l'équation (4). A une solution contenant des proportions variables mais connues d'uranium (IV) et de thorium (IV), on ajoute une solution d'acide oxalique ; il se forme un précipité dont la couleur varie du vert clair au vert sombre suivant le rapport : $\frac{\text{Uranium}}{\text{Thorium}} = \frac{y}{x}$ choisi. Il suffit donc d'opérer sur des solutions de compositions différentes en uranium (IV) et thorium (IV) pour obtenir toute la gamme des oxalates recherchés.

2.2. - Preuve de l'existence du complexe mixte : $Th_x\,U_y\,(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$ $x + y = 1$

Le précipité ainsi obtenu est bien cristallisé comme l'attestent les raies fines présentées par son diagramme de diffraction X. Les distances interréticulaires mesurées pour l'oxalate mixte ($x = y = 0,5$) se placent exactement entre celles des deux oxalates simples, comme le prouvent les résultats radiocristallographiques rassemblés dans le tableau ci-après.

Analyse radiocristallographique		
$U(C_2O_4)_2$ $6H_2O$	$U_yTh_x(C_2O_4)_2$ $6H_2O$	$Th(C_2O_4)_2$ $6H_2O$
d Å	d Å	d Å
7,846	7,902	7,978
6,372	6,446	6,515
5,422	5,479	5,533
4,514	4,542	4,606
3,19	3,205	3,257
2,85	2,869	2,910
2,253	2,268	2,298
2,12	2,138	2,168
2,01	2,026	2,057

L'allure des courbes thermogravimétriques effectuées à l'air sur l'oxalate coprécipité et le mélange intime des oxalates d'uranium (IV) et de thorium (IV) présente une certaine différence comme on peut le constater sur la figure 14.

Dans le cas du mélange, les deux oxalates se décomposent chacun pour son propre compte : la déshydratation s'effectue entre 70°C et 220°C sensiblement de manière presque continue ; la décomposition s'effectue, par contre, en deux étapes : l'une correspondant au sel d'uranium (IV) (270° C), l'autre au sel de thorium (IV) (330° C).

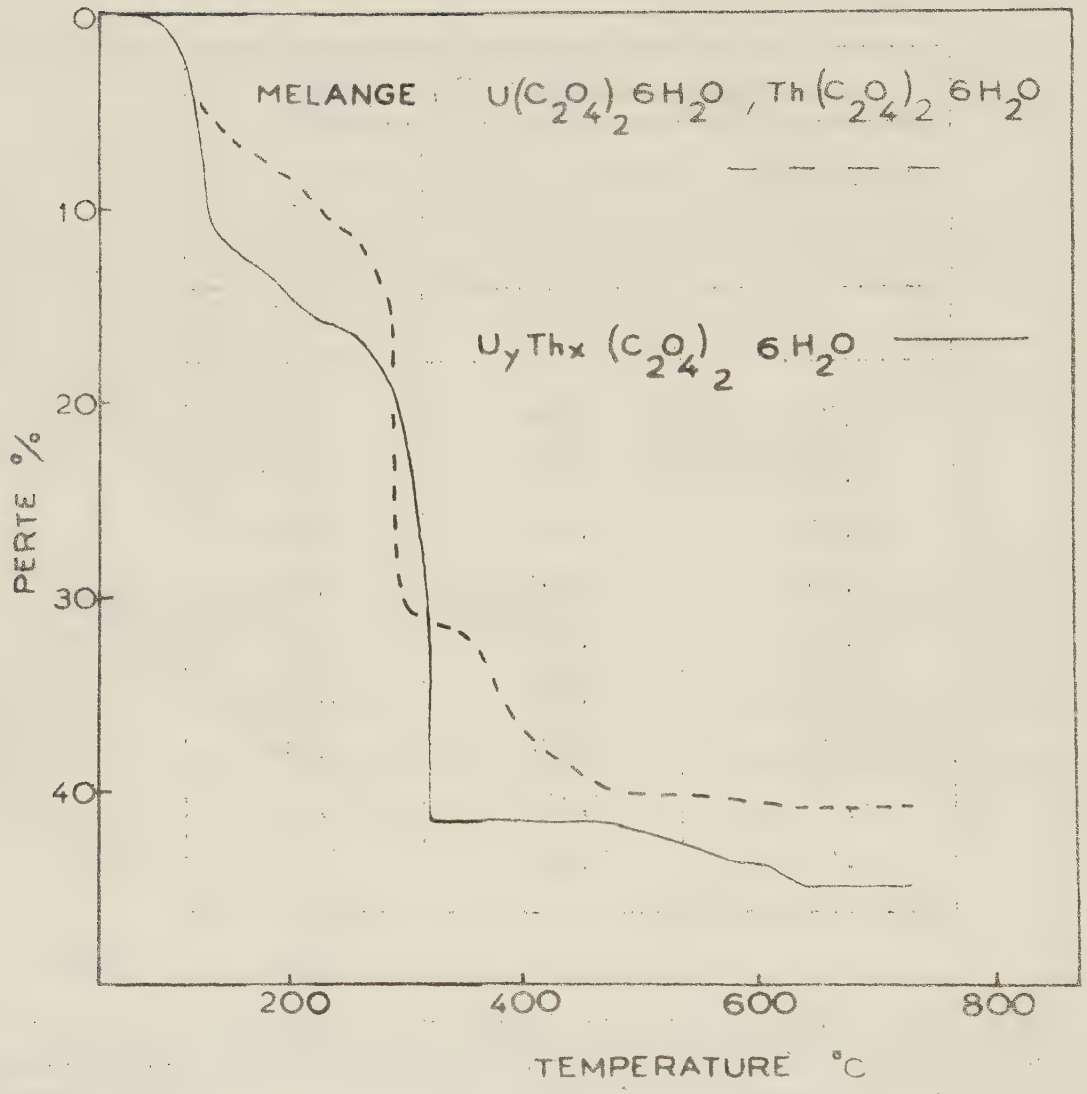

Figure 14 .

Dans le cas du sel mixte, au contraire, l'allure de la courbe est très voisine de celle présentée par les oxalates simples ; la déshydratation s'effectue en deux étapes nettement marquées ; enfin, et surtout, la décomposition se traduit par une seule perte de poids pour une température sensiblement intermédiaire entre celles de $U(C_2O_4)_2$ et de $Th(C_2O_4)_2$.

Ainsi l'analyse radiocristallographique et l'analyse thermogravimétrique effectuées sur l'oxalate $Th_x\,U_y\,(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$ prouvent bien que l'on a affaire à un véritable sel mixte.

2. 3. - Examen de la nature des résidus de décomposition de l'oxalate mixte.

Comme pour les oxalates simples d'uranium (IV) : $U(C_2O_4)_2\ 6\ H_2O$ et de thorium (IV) : $Th(C_2O_4)_2\ 6\ H_2O$, la thermolyse de l'oxalate mixte :

$$Th_x\ U_y\ (C_2O_4)_2\ 6\ H_2O\ \ (x + y = 1)$$

est terminée entre 400°C et 500°C. Le résidu noir, obtenu alors, soumis à l'analyse radiocristallographique, est constituée par des phases dont la nature dépend du caractère oxydant ou réducteur de l'atmosphère dans laquelle la pyrolyse a été effectuée.

L'oxalate mixte, décomposé à l'air à 500°C, conduit à un mélange d'oxydes ThO_2 et UO_z ($2 < z < 3$), qui se transforme en oxyde U_3O_8 et thorine par chauffage à des températures comprises entre 800°C et 1000°C.

La thermolyse de l'oxalate mixte effectuée à 500°C en atmosphère réductrice (hydrogène) conduit à un résidu noir, stable à l'air, et très finement cristallisé. Les raies du cliché de diffraction X présentées par un tel produit sont en effet très larges et ne sont donc pas justiciables d'une analyse radiocristallographique précise. Cependant, les positions des halos ainsi observés sur le spectre X, comparables à celles des raies fournies par les oxydes ThO_2 et UO_2 montrent déjà l'existence d'une structure cubique du type fluorine encore mal organisée.

Afin d'obtenir des phases mieux cristallisées se prêtant facilement à une analyse radiocristallographique, nous avons fait subir au résidu de décomposition en atmosphère réductrice, des chauffages en atmosphère inerte (argon) pendant une douzaine d'heures à des températures comprises entre 500°C et 1000°C.

L'examen aux rayons X des produits ainsi obtenus montre que la solution solide $x\ ThO_2 - y\ UO_2$ se forme entre 500°C et 700°C à partir d'une solution solide riche en thorine comme le prouve le déplacement des raies du diagramme DEBYE et SCHERRER.

Tout recuit à une température supérieure à 700°C provoque seulement une augmentation de la taille des cristallites, témoignée par l'amincissement des raies des clichés de diffraction X (Figure 15).

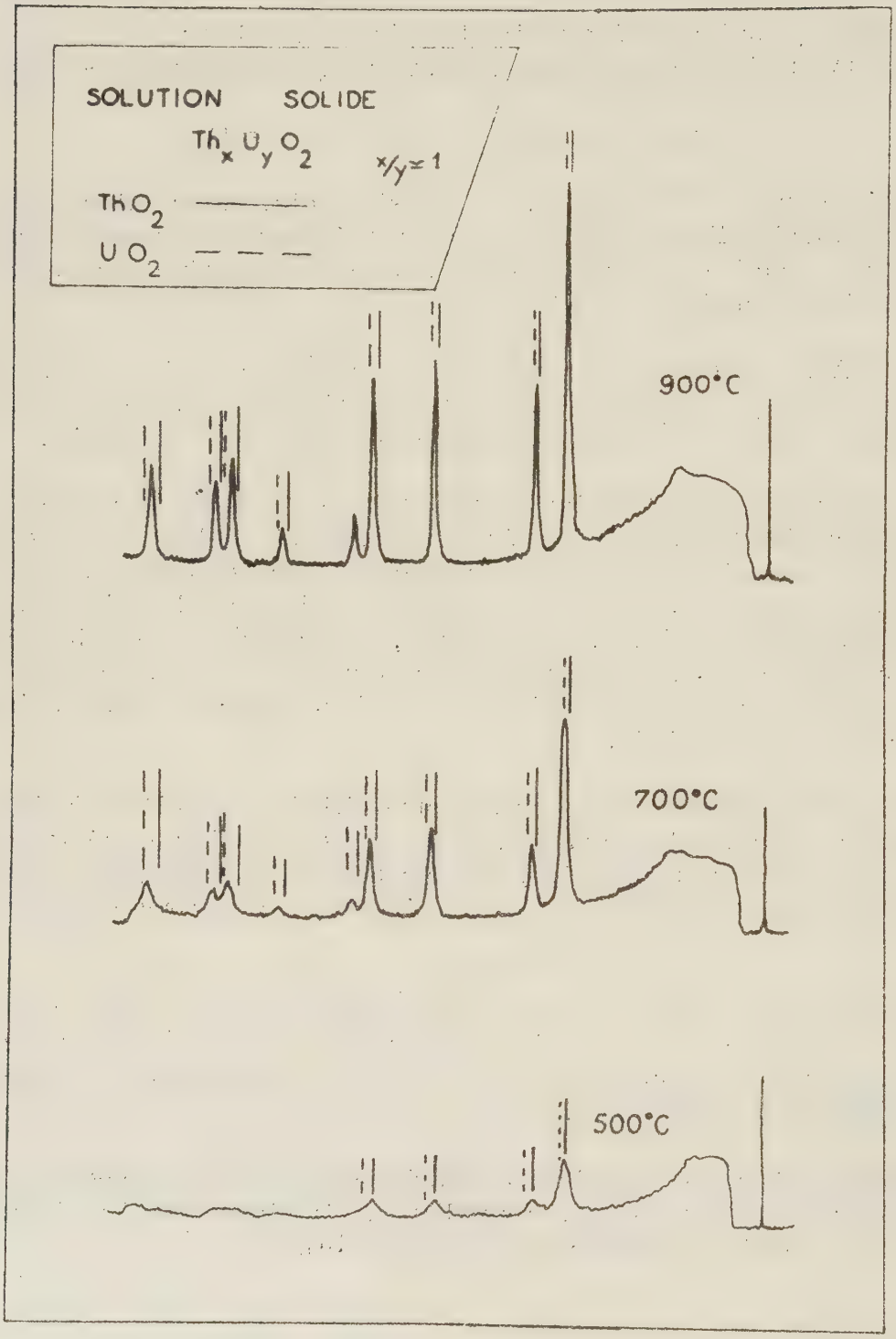

Figure 15.

Par ailleurs les phases ThO_2 et UO_2, qui ne sont décelables dans aucun des résidus examinés, ne constituent pas ici une étape intermédiaire dans la formation de la solution solide de ces deux oxydes. Au contraire, la décomposition en atmosphère réductrice d'un mélange des oxalates : $U(C_2O_4)_2$ 6 H_2O et $Th(C_2O_4)_2$ 6 H_2O conduit invariablement à un mélange des deux oxydes ThO_2 et UO_2 qui ne se dissolvent mutuellement pas encore à 900° C. (Figure 16).

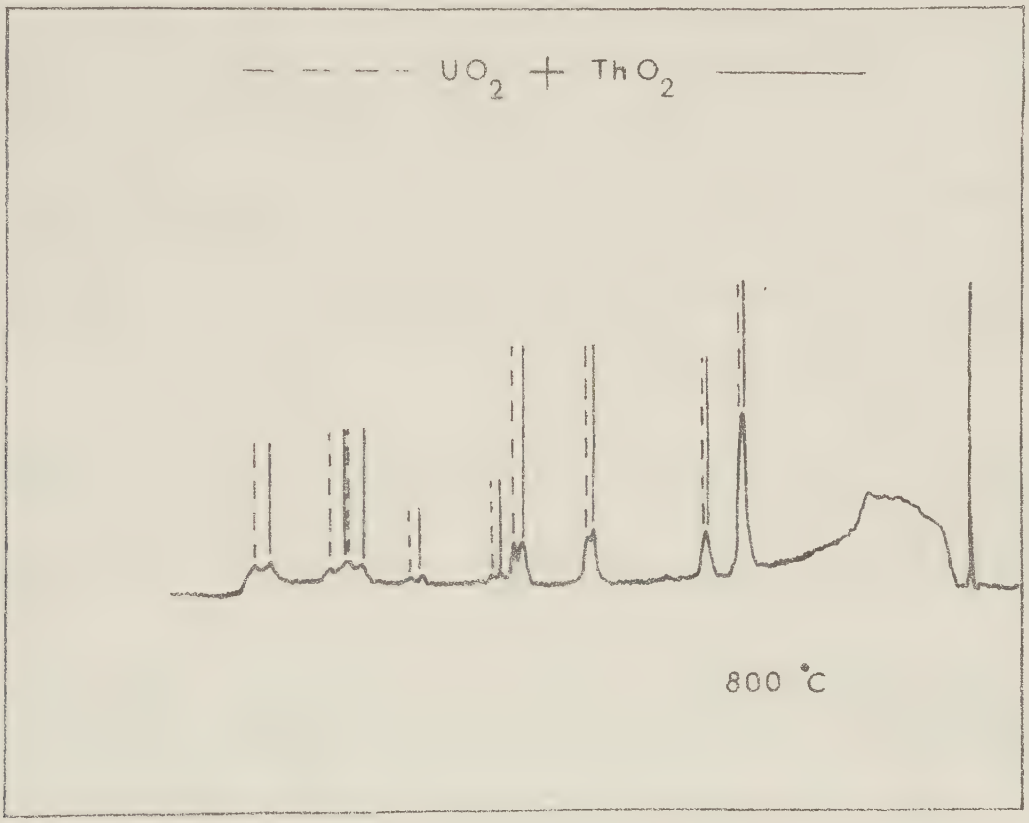

Figure 16.

o

o o

CONCLUSIONS.

Nous nous sommes efforcé, dans le temps limité qui nous était imparti, d'étendre à quelques nouveaux domaines d'application la méthode récemment exposée d'obtention d'oxydes simples et mixtes par décomposition de complexes oxaliques définis.

Nous avons rappelé brièvement, dans un premier chapitre, la simplicité des techniques expérimentales mise en œuvre et nous n'avons cru bon d'insister que sur les déterminations analytiques particulières.

Les deuxième et troisième chapitres sont relatifs aux nouvelles voies d'accès à d'importants oxydes contenant du fer ou du cobalt .

Si l'on considère en effet les complexes trioxaliques du type :

$$\left[M(C_2O_4)_3\right]^{3-} \qquad \text{où} \quad M^{3+} = Al^{3+} \text{ ou } Cr^{3+}$$

il est possible, comme nous l'avons montré, de remplacer en partie l'ion M^{3+} par Fe^{3+} ou Co^{3+}. Ayant ensuite soumis à la pyrolyse de tels complexes mixtes, il nous a été possible d'obtenir facilement et à basse température des solutions solides d'oxydes et des oxydes mixtes remfermant du cobalt ou du fer.

Nous avons fait remarquer, à cette occasion, que notre procédé était le seul possible pour préparer par exemple les solutions solides Co_3O_4 -$CoAl_2O_4$. L'étude de ce dernier système nous a en outre révélé qu'on pouvait dissoudre dans l'aluminate de cobalt des quantités importantes de Co_3O_4 et que ce dernier était alors parfaitement stabilisé à 1100°C.

Par ailleurs, lorsque nous avons étudié les solutions solides Fe_2O_3 - Cr_2O_3 nous avons pu faire ressortir la totale opposition de résultats qu'il y a entre la calcination d'un coprécipité d'hydroxydes et la pyrolyse d'un complexe organique mixte : alors que dans le premier cas, la déshydratation totale, souvent difficile, aboutit à un mélange des oxydes qu'il faut ensuite faire réagir à plus haute température, dans le deuxième cas, au contraire, la décomposition du complexe, terminée dès 400°C, conduit directement à la solution solide des deux oxydes.

Dans notre quatrième chapitre, les possibilités offertes par la pyrolyse de composés organiques de métaux tétravalents nous sont apparues plus limitées que dans le cas des métaux trivalents. En effet de tels oxalates complexes présentent un éventail infiniment moins riche, une stabilité en solution souvent moins

grande. Par ailleurs le rapport entre deux métaux entrant dans la composition de certains sels organiques mixtes ne correspond pas toujours à celui d'un oxyde mixte ou d'une solution solide. Enfin, les métaux tétravalents ont une tendance très marquée à donner des oxalates simples insolubles. A cette occasion, nous avons montré comment un oxalate de thorium (IV) et uranium (IV), obtenu par précipitation d'une solution mixte, peut conduire directement, lors de sa pyrolyse, à une solution solide des oxydes UO_2-ThO_2 puisque dans ce cas particulier la coprécipitation confère à l'oxalate son caractère mixte.

Notre étude axée sur les composés du cobalt (III), fer (III), thorium (IV) et uranium (IV) constitue ainsi une extension de la méthode d'obtention d'oxydes métalliques simples, mixtes et de leur solution solide par pyrolyse d'un sel organique.

Si une telle généralisation avait pu être prévue dans ses grandes lignes (1), elle présente, dans chaque cas, un aspect particulier que nous nous sommes efforcé de dégager au cours de notre travail.

Les complexes trioxaliques de fer (III) et de cobalt (III) résistent moins bien à l'action de la lumière ou de l'eau que les sels correspondants de chrome (III) ou d'aluminium (III) étudiés précédemment.

Le cobalt (III) trioxalate d'ammonium, soumis à l'action de la chaleur, a tendance à se transformer en oxalate de cobalt (II), puis en oxyde mixte Co_3O_4 à plus haute température. La pyrolyse du sel $(NH_4)_3 \left[Co(C_2O_4)_3\right] 3\,H_2O$ présente donc un caractère particulier qui reste encore perceptible lors de la thermolyse de sel mixte $(NH_4)_3 \left[Co_x M_y (C_2O_4)_3\right] n\,H_2O$ (avec $x + y = 1$ et $M = Al^{3+}$, Cr^{3+}...).

L'examen trop rapide des oxalates de quelques métaux tétravalents, nous a permis malgré tout de soupçonner que les possibilités étaient moins variées que celles offertes par les trioxalates de métaux trivalents.

Il n'en reste pas moins que la pyrolyse d'un composé organique métallique, lorsqu'elle est possible, constitue toujours la méthode la plus avantageuse pour préparer un oxyde mixte ou une solution solide. Les oxydes mixtes : ($CoAl_2O_4$ - $CoCr_2O_4$ et $MgFe_2O_4$) et les solutions solides (Co_3O_4 - $CoAl_2O_4$, Cr_2O_3 - Fe_2O_3 et ThO_2-UO_2), obtenus au cours de notre travail, en sont autant de preuves éclatantes.

Notre étude trop brève ne nous a pas permis d'examiner d'autres aspects de la thermolyse de nos composés organiques : en particulier l'influence de la nature de l'atmopshère (oxydante, réductrice) dans laquelle a lieu la décomposition, sur la nature du résidu. Du moins nous espérons avoir montré que, si la méthode reste féconde, toute généralisation constitue un problème particulier à résoudre.

o

o o

BIBLIOGRAPHIE.

(1) J. PÂRIS , Thèse - LYON (1963).

(2) G. CHARLOT, a) "Les méthodes de la Chimie Analytique" Analyse quantitative minérale - 4° édition - MASSON et Cie. Paris (1961) p. 702.

b) - id - p. 732

c) - id - p. 709

d) - id - p. 700

(3) H. FLASCHKA, E.D.T.A. Titrations. An introduction to the theory and the practice". Pergamon press. London (1959) p. 75.

(4) K. WANNINEN, A. RINGBOM, Anal. Chim. Acta (1955) 12 , 308-18.

(5) J.P. ROBIN, Thèse - PARIS (1953).

(6) R.J. MAKKOMEN, Suomen Kemistilehti (1962) 35 B , 230-4.

(7) H. SCHMALZRIED, Z. phys. Chem. (1962) 33 , 111-28.

(8) V.D. MISHIN, L.M. KABANOVA, Trudy Urol. Politekh. Inst. im. S.M. KIROVA (1957) 58 , 113-27 ; C.A. (1958) 52, 16967i.

(9) J.N. PATTISON, W.M. KEELY, H.W. MAYNOR, J. Chem. Eng. Data (1960) 5 , 433 - 4 .

(10) F.C. ROMEIJN, Philips Research Repts. (1953) 8 , 304-20.

(11) S.P.L. SÖRENSEN , Z. anorg. allg. Chem. (1896), 11 , 1.

(12) J.C. BAILAR, E.M. JONES, "Inorganic Syntheses", McGraw-Hill Book company, Inc. New York (1939), 35-8.

(13) W.W. WENDLANDT, T.D. GEORGE, K.V. KRISHNAMURTY, J. Inorg. nucl. Chem. (1961), 26 , 69-76.

(14) E. POUILLARD, Ann. Chim. (1950) 12 5 , 164-214.

(15) A. MUAN, S. SOMIYA, J. Amer. Ceram. Soc. (1959), 42 , 603-13.

(16) J. THERY, Ann. Chim. (1962), 7, 207-38.

(17) I. BEHAR, C.R. Acad. Sci. (1956), 242 , 2465-8.

(18) H. FORESTIER, G. CHAUDRON, C.R. Acad. Sci. (1925), 180 , 1264-66.

(19) J. LIVAGE, G. MONTEL, C.R. Acad. Sci. (1962) 255 , 1119-21.

(20) A. KRAUSE , Przemyst Chem. (1956), 35 , 623-5.

(21) M.I. OZEROVA, E.M. BOITLER, E.I. EGOROVA, Zh. Neorgan. Khim. (1961), 6; 966-70.

(22) D.G. WICKHAM, E.R. WHIPPLE, E.G. LARSON, J. Inorg. nucl. Chem. (1960), 14 , 217-24.

(23) EDER, VALENTA, "Les complexes du fer, du cobalt, du nickel". Nouveau Traité de Chimie Minérale. P. PASCAL - 2° édition - Masson et Cie. Paris (1959) - T. XVIII, p. 287.

(24) W.A. LAMBERTSON, M.H. MUELLER, F.H. GONZEL, J. Amer. Ceram. Soc. (1953) 36 , 397 - 9.

(25) F.A. MUMPTON, R. ROY, J. Amer. Ceram. Soc. (1960), 43 , 234-40.
(26) E. SLOWINSKI, N. ELLIOTT, Acta Crystallog. (1952) 5 , 768-70.
(27) W. TRZEBIATOWSKI, F.W. SELWOOD, J. Amer. Ceram. Soc. (1950), 72 , 4504-6.
(28) V.M. PADMANABHAN, S.C. SARAIYA, A.K. SUNDARAM, J. Inorg. Nucl. Chem. (1960), 12 , 356-9.
(29) F. CAFFELLINA, V. CARASSITI, G. FABBRI, Ann. Chim. Italie (1960) , 50 , 615.
(30) W.W. WENDLANDT, T.D. GEORGE, G.R. HORTON, J. Inorg. nucl. Chem. (1961) 17, 273.
(31) F. BUSSIERE, B. CLAUDEL, J.P. RENOUF, Y. TRAMBOUZE, M. PRETTRE, J. Chim. phys. (1961), 58 , 668.
(32) R. BRESSAT, P. CLAUDEL, Y. TRAMBOUZE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) 464-70.
(33) CACCIARI, COGLIATI, de LEONE, FERRARI, Chem. Abstracts (1963) 58, 12.277 h.
(34) L.E. MARCHI, "Inorganic syntheses" Mc Graw-Hill - Book company. Inc. New York - 1950, p. 166-8.
(35) "Le Thorium". - Nouveau Traité de Chimie Minérale. P. PASCAL, 2ème édition - Masson et Cie. Paris (1959). - T. IX, p. 1155.

o

o o

TABLE des MATIERES.

Page :

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES 3

1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 4

1.1. - Thermogravimétrie 4

1.2. - Décomposition au four 4

1.3. - Analyse radiocristallographique 4

2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES 5

2.1. - Chrome 5

2.2. - Fer 5

2.3. - Magnésium 5

2.4. - Aluminium 5

2.5. - Cobalt 6

CHAPITRE II : OXYDES A BASE DE COBALT 7

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 8

1.1. - Caractéristiques des oxydes mixtes étudiés 8

1.2. - Obtention des oxydes mixtes 9

2 - PARTIE EXPERIMENTALE 10

2.1. - Obtention et propriétés des complexes organiques 10

2.1.1. - Sel complexe de cobalt 10

2.1.2. - Sels mixtes 12

2.2. - Obtention des oxydes mixtes et des solutions solides d'oxydes mixtes 13

2.2.1. - Oxydes mixtes 13

2.2.2. - Solutions solides d'oxydes mixtes 16

Page :

CHAPITRE III : OXYDES A BASE DE FER 21

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 23

1.1. - Caractéristiques des oxydes étudiés 23

1.2. - Obtention des oxydes étudiés 23

2 - PARTIE EXPERIMENTALE 25

2.1. - Obtention et propriétés des composés organiques 25

2.1.1. - Complexe trioxalique du fer(III) 25
2.1.2. - Obtention de complexes mixtes 27

2.2 . - Obtention des solutions solides et des oxydes mixtes 28

2.2.1. - Solutions solides 28
2.2.2. - Oxydes mixtes 33

CHAPITRE IV : OXYDES DE METAUX TETRAVALENTS 37

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 38

1.1. - Caractéristique de la solution solide UO_2 - ThO_2 38

1.2. - Obtention 39

2 - PARTIE EXPERIMENTALE 39

2.1. - Obtention du sel organique mixte 39

2.2. - Preuve de l'existence du complexe mixte $Th_x - U_y (C_2O_4)_2\ 6\ H_2O$ 40

2.3. - Examen de la nature des résidus de décomposition de l'oxalate mixte 43

CONCLUSIONS 47

BIBLIOGRAPHIE 49

TABLE des MATIERES 51

o

o o

Vu :

Les Membres du Jury,

R. PÂRIS.

J. C. MERLIN.

J. COLONGE.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences;

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 10 Décembre 1963.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS.